Synthese und Struktur von Iminophosphorankomplexen der Elemente der ersten Nebengruppe

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Eberhard Böhm
aus Heilbronn

1987

UNIV.
LEIPZIG

Synthese und Struktur von Iminophosphorankomplexen der Elemente der ersten Nebengruppe

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Eberhard Böhm

aus Heilbronn

1987

Tag der mündlichen Prüfung:	09. Oktober 1987
Dekan:	Prof. Dr. D. Mecke
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. K. Dehnicke

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen in der Zeit vom November 1984 bis Juli 1987 angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof.Dr. Joachim Strähle

danke ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und sein stetes Interesse.

Mein besonderer Dank gilt auch

Herrn Prof.Dr. Kurt Dehnicke

für die zeitweise Überlassung eines Arbeitsplatzes am Fachbereich Chemie der Universität Marburg und für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Mein Dank gilt auch allen Kolleginnen und Kollegen, sowohl in Tübingen als auch in Marburg, für Diskussionen und tatkräftige Hilfe.

Frau R. Hüpper danke ich für die Anfertigung der Röntgendiagramme. Ferner danke ich Frau S. Schmid für die Aufnahme der IR-Spektren bis 100 cm^{-1}, Herrn G. Farag für die Aufnahme der FIR-Spektren.
Herr Bartholomä, Herr Dr. Steinbach, Herr Wittkamp und Herr Kunkel haben die Massenspektren aufgenommen. Frau B. Hedderich, Frau B. Schwarz, Frau B. Becker, Herr Gockel, Herr Dr. Knecht und Herr Wurmstich führten die Elementaranalysen durch.
Auch ihnen allen danke ich recht herzlich.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit in dankenswerter Weise.

Für Mareike und Dominik

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Umsetzungen von N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran mit Halogeniden von Elementen der ersten Nebengruppe	3
2.1.	N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran	4
2.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	4
2.1.2.	Kristallstruktur von $PhN{=}PPh_3$	6
2.2.	N-Phenyl-imonium-triphenylphosphoran-diidoaurat	10
2.2.1.	Darstellung und Eigenschaften	10
2.2.2.	IR-Spektrum	10
2.2.3.	Kristallstruktur von $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$	11
2.3.	N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran-Kupfer(I)chlorid	17
2.3.1.	Darstellung und Eigenschaften	17
2.3.2.	IR- und Massenspektrum	17
2.3.3.	Kristallstruktur von $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$	20
2.4.	N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran-Kupfer(I)iodid	25
2.5.	Umsetzung von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ mit N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran	28
2.5.1.	N-Phenyl-imonium-triphenylphosphoran-chlorid	29
2.5.1.1.	Kristallstrukturanalyse von N-Phenyl-imonium-triphenylphosphoran-chlorid	31
2.5.2.	Di-N-Phenyl-imonium-triphenylphosphoran-tetrachlorocuprat	36

3.	Umsetzung von N-Trimethylsilyl-imino-triphenylphosphoran mit Halogenverbindungen von Elementen der 1. Nebengruppe	39
3.1.	N-Trimethylsilyl-imino-triphenylphosphoran-Kupfer(II)-chlorid	40
3.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	40
3.1.2.	IR- und Massenspektrum	41
3.1.3.	Kristallstrukturanalyse von N-Trimethylsilyl-imino-triphenylphosphoran-Kupfer(II)chlorid	44
3.2.	Imino-triphenylphosphoran-Kupfer(I)chlorid	49
3.3.	Imino-triphenylphosphoran-Gold(I)chlorid	53
4.	Umsetzungen von Gold(I)halogenidkomplexen mit Amiden	56
4.1.	Umsetzung von $AuCl \cdot PPh_3$ mit PPh_4NPh_2	57
4.2.	Umsetzungen von $AuCl \cdot PPh_3$ mit Di-Natriumanilid	59
5.	Experimenteller Teil	60
5.1.	Inertgas und Glasgeräte	60
5.2.	Lösungsmittel	60
5.3.	Ausgangsverbindungen	62
5.4.	Darstellung von $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$	66
5.5.	Darstellung von $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$	66
5.6.	Darstellung von $CuI \cdot PhN{=}PPh_3$	67
5.7.	Umsetzung von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ mit $PhN{=}PPh_3$	68
5.8.	Darstellung von $[CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]_2$	69
5.9.	Darstellung von $CuCl \cdot HN{=}PPh_3$	70

5.10.	Darstellung von $AuCl \cdot HN{=}PPh_3$	70
5.11.	Darstellung von $AuNPh_2 \cdot PPh_3$	71
5.12.	Umsetzung von $AuCl \cdot PPh_3$ mit $C_6H_5NNa_2$	72
6.	Analytische Methoden	73
6.1.	IR-Spektren	73
6.2.	Elementaranalysen	73
6.3.	Massenspektrum	73
6.4.	Kristallstrukturanalysen	74
7.	Zusammenfassung	75
8.	Literaturverzeichnis	78

Verwendete Abkürzungen

Bu	Butyl
IR	Infrarot
L	Ligand
M	Metall
Ph	Phenyl
R	Alkyl- oder Arylrest
THF	Tetrahydrofuran
X	Halogen

1. Einleitung

Iminophosphorane stellen eine bereits seit langem bekannte Verbindungsklasse dar. Ihre ersten Vertreter wurden 1919 von H. Staudinger und Mitarbeitern aus Aziden und tertiären Phosphanen unter Stickstoffabspaltung dargestellt [1].

$$R\text{-}N_3 + PPh_3 \longrightarrow R\text{-}\bar{N}\text{=}\bar{N}\text{-}\bar{N}\text{=}PPh_3 \longrightarrow \begin{matrix} R\text{-}\bar{N} & - & PPh_3 \\ | & & | \\ \underline{N} & = & \underline{N} \end{matrix} \longrightarrow R\text{-}\bar{N}\text{=}PPh_3 + N_2$$

Die Chemie der Iminophosphorane ist relativ gut bekannt [2]. In der Vergangenheit wurden an ihnen ausführliche spektroskopische Untersuchungen durchgeführt [3]. Durch ihre hohe Lewis-Basen-Aktivität sind sie als mögliche Liganden für Übergangsmetallverbindungen geeignet. Dies wurde bisher jedoch nur in geringem Umfang angewandt [4]. Insbesondere von dem von H. Staudinger als erstem dargestellten Repräsentanten dieser Gruppe, dem N-phenyl-imino-triphenylphosphoran, ist bisher nur ein Komplex, $(PhN{=}PPh_3)PdCl_2(CNPh)$ [5], in der Literatur beschrieben.

In Iminophosphoranmetallkomplexen liegt eine Metall-Stickstoff-Einfachbindung vor. Durch Substitutionsaktionen mit M=O- oder M-X-Funktionen können mit $PhN{=}PPh_3$ unter Abspaltung von $O{=}PPh_3$ oder mit $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ unter Abspaltung von $(CH_3)_3SiX$ Verbindungen mit Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungsanteilen dargestellt werden.

Beispiele hierfür sind unter anderen

$Mo(NPh)X_2(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$ (X=Cl und Br) [6], das aus

$MoOCl_2(S_2CN(C_2H_5)_2)$ und $PhN=PPh_3$, sowie

$WF_5(N=PPh_3)$ und $WF_4(N=PPh_3)_2$ [7], das aus WF_6 bzw.

$(CH_3)_3SiN=PPh_3$ erhalten wurde.

Es gelang in dieser Arbeit stabile Iminophosphorankomplexe mit Halogeniden von Elementen der ersten Nebengruppe darzustellen. Diese lassen sich jedoch nicht zu Verbindungen mit Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen zersetzen, da die gewählten Metalle, im Gegensatz zu elektronenärmeren Übergangsmetallen, wenig Neigung zur Ausbildung von Mehrfachbindungen aufweisen. Ob die entsprechenden Komplexe mit anderen Übergangsmetallen gebildet werden können, muß noch untersucht werden. Um die Veränderungen im Liganden, die bei der Komplexbildung auftreten, erkennen zu können, wurde von dem bereits von Staudinger dargestellten $PhN=PPh_3$ eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Neben der neutralen Verbindung konnte noch das protonierte N-phenyl-imino-phosphoran in Verbindungen mit und ohne Wasserstoffbrücken untersucht und in den Vergleich mit den entsprechenden Komplexen einbezogen werden.

2. Umsetzungen von N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran mit Halogeniden von Elementen der ersten Nebengruppe

Umsetzungen von $PhN{=}PPh_3$ mit Übergangsmetallverbindungen sind in der Literatur nur wenige beschrieben [5,6]. Dies ist um so erstaunlicher, da dieses Iminophosphoran das erste Beispiel solcher Verbindungen war und bereits 1919 von H. Staudinger und J. Meyer dargestellt wurde [1]. Im Hinblick auf das komplexchemische Verhalten von $PhN{=}PPh_3$ gegenüber Übergangsmetallverbindungen wurde von dieser Verbindung eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$ dargestellt und mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse untersucht werden. Während beim AuI die erwartete Addition an das N-Atom von $PhN{=}PPh_3$ ausblieb und sich stattdessen in einer Radikalreaktion unter Mitwirkung des Lösungsmittels $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$ bildete, konnten mit Silberhalogeniden keine definierten Reaktionsprodukte erhalten werden. Des weiteren ergab eine Umsetzung von $PhN{=}PPh_3$ mit $CuCl \cdot 2H_2O$ ein Gemisch aus $[PhHN{=}PPh_3]Cl$ und $[PhHN{=}PPh_3]_2[CuCl_4]$. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Addition von $PhN{=}PPh_3$ an Übergangsmetalle der ersten Nebengruppe nicht in allen Fällen auf einfache Weise erfolgt.

2.1. N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran

2.1.1. Darstellung und Eigenschaften

N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran wird nach der Vorschrift von H. Staudinger und J. Meyer [1] aus Phenylazid und Triphenylphosphan dargestellt.

$$PhN_3 + PPh_3 \longrightarrow PhN{=}PPh_3 + N_2$$

Es ist leicht gelblich und gegen H_2O und Säuren beständig. Beim Erhitzen in verdünnten Säuren wird $PhN{=}PPh_3$ zu $O{=}PPh_3$ und $PhNH_2$ hydrolysiert. Die Lewis-Basen-Aktivität der Verbindung ist sehr hoch. So läßt sie sich zum Beispiel leicht protonieren.

$$PhN{=}PPh_3 + HCl \longrightarrow [PhHN{=}PPh_3]Cl$$

Die Basizität des freien Elektronenpaares am Stickstoff wird in der Literatur mit den des Pyridins verglichen [8]. Aus diesem Grund geht $PhN{=}PPh_3$ leicht Addukte mit Lewis-Säuren ein.

Charakteristisch für das IR-Spektrum von $PhN{=}PPh_3$ ist die starke Bande bei 1346 cm^{-1}, welche der P=N-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

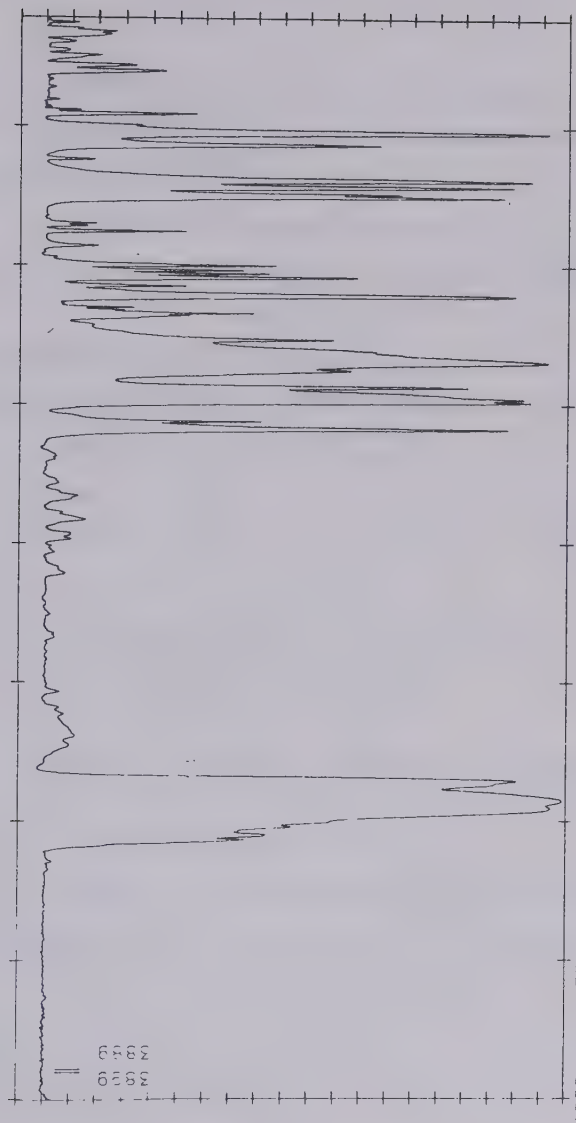


Abb. 2.1.1. IR-Spektrum von $PhN{=}PPh_3$

2.1.2. Kristallstruktur von $PhN{=}PPh_3$

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Bindungsabstände und -winkel sind im Einklang mit der Erwartung eines Iminophosphorans. Der P=N-Abstand entspricht mit 160,2 (3) pm dem einer Doppelbindung [9].
Der Winkel PNC(11) kann mit 130,4 (3)° noch als sp^2-Hybridisierung am N-Atom aufgefaßt werden.
Der N-gebundene Phenylring bildet mit der Ebene PNC(11) einen nur kleinen Diederwinkel von 10,5°, was zu einem kurzen Kontakt des Kohlenstoffatoms C(16) mit dem Phosphoratom von 321,6 pm führt. Dieser ist merklich kürzer als der van der Waals-Abstand P-C von 365 pm [9].

Tab. 2.1.2.: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $PhN{=}PPh_3$ (Standardabweichung in Klammern)

Abstände in [pm]				Winkel in [°]			
P - N	160,2 (3)			N - P - C21	105,6 (2)		
P - C21	180,3 (3)			N - P - C31	115,3 (2)		
P - C31	180,6 (3)			N - P - C41	115,9 (2)		
P - C41	180,8 (3)			C21 - P - C31	107,6 (2)		
N - C11	133,0 (5)			C21 - P - C41	105,7 (2)		
				C31 - P - C41	106,0 (2)		
				P - N - C11	130,4 (3)		
				N - C11 - C12	116,2 (4)		
				N - C11 - C16	126,4 (4)		

Tab. 2.1.1.: Kristallstrukturdaten von $PhN{=}PPh_3$

a = 1126,4 (3) pm,

b = 1148,6 (2) pm,

c = 1476,0 (2) pm,

ß = 97,21 $\pm$ 0,01°,

Z = 4,

ρ_x = 1,930 g/cm^3,

Raumgruppe $P2_1/c$

θ-Bereich der Intensitätsmessung: $3 \leqslant \theta \leqslant 58°$

Wellenlänge: CuK_α,

ω/θ-scan,

Meßtemperatur: -30°C,

Anzahl gemessener Reflexe: 2929,

Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe: 2685,

Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe mit $I>3\sigma(I)$: 2176,

Anzahl verfeinerter Parameter: 315,

Gütefaktoren: R = 0,057, R_ω = 0,060,

Absorptionskorrektur mit DIFABS,

P, N und C-Atome anisotrop verfeinert,

alle H-Atome in der Differenzfouriersynthese gefunden und isotrop verfeinert.

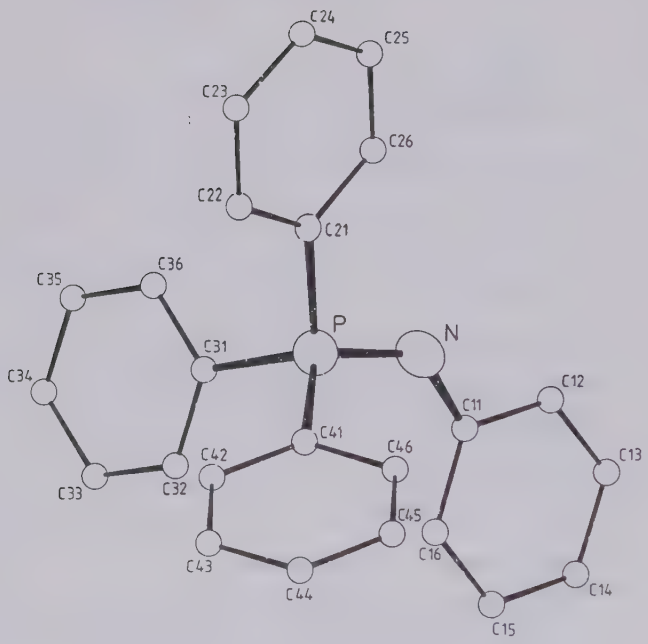


Abb. 2.1.2. Molekülstruktur von $PhN{=}PPh_3$

Eine ganz ähnliche Konformation wird auch in den Molekülstrukturen von N-Pyrid-4yl-imino-triphenylphosphoran [10] und im isomeren N-Pyrid-2yl-imino-triphenylphosphoran [11] gefunden. Die entsprechenden Diederwinkel betragen in diesen Fällen 4,1° bzw. 6,4°. Eine schematische Wiedergabe gestattet den direkten Vergleich.

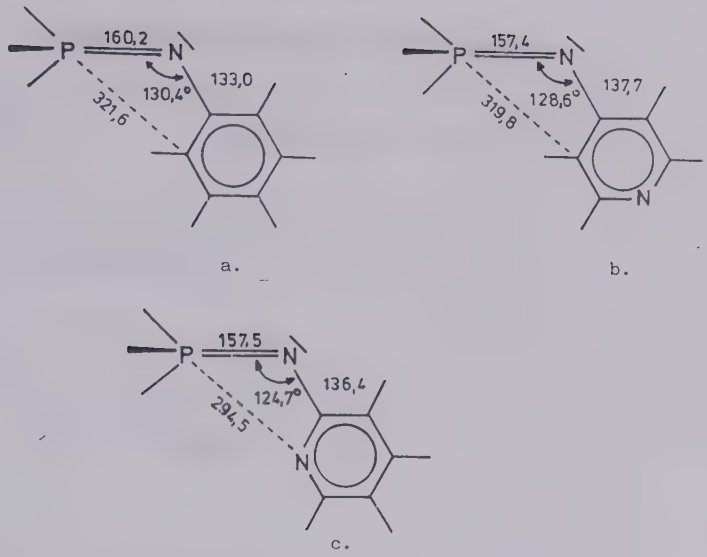


Abb. 2.1.3.: Schematische Darstellung von

a. N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran

b. N-Pyrid-4yl-imino-triphenylphosphoran

c. N-Pyrid-2yl-imino-triphenylphosphoran

Diese Konformation wird von den genannten Autoren [10,11] als Konsequenz einer Konjugation zwischen Ph_3P=N-Gruppen und dem N-ständigen Pyridinring, sowie einer Anziehung zwischen dem P-Atom und dem N-Atom bzw. dem α-C-Atom der Pyridinringe betrachtet. Dagegen nimmt im p-Bromphenyl-imino-triphenylphosphoran der C_6H_4Br-Ring einen Diederwinkel von 35° zur PNC-Ebene ein [12]. Die Umgebung des Phosphorans ist annähernd tetraedrisch angeordnet.

2.2. N-Phenyl-imonium-triphenylphosphoran-diiodoaurat

2.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Setzt man Gold(I)iodid mit N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran in heißem Toluol um, erfolgt fast quantitativ die Reaktion zur Titelverbindung.

$$2AuI + PhN{=}PPh_3 + C_6H_5CH_3 \longrightarrow Au + [PhHN{=}PPh_3][AuI_2] + C_6H_5CH_2^{\cdot}$$

Die rotbraune Verbindung ist luftstabil, in polaren Lösungsmitteln gut löslich und kann deshalb leicht durch Umkristallisation, z.B. durch Überschichten einer CH_2Cl_2- oder THF-Lösung der Verbindung mit Diethylether, CCL_4 oder Toluol, gereinigt werden. Sie kristallisiert nadelförmig.

2.2.2. IR-Spektrum

Im IR-Spektrum ist deutlich eine Schwingung bei 3239 cm^{-1}, die der N-H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, erkennbar. Des weiteren verschiebt sich die P=N-Valenzschwingung, die beim N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran bei 1346 cm^{-1} auftritt, nach 1377 cm^{-1}. Ansonsten sind die Lagen der IR-aktiven Schwingungen des Kations mit denen der neutralen Verbindungen nahezu lageidentisch.

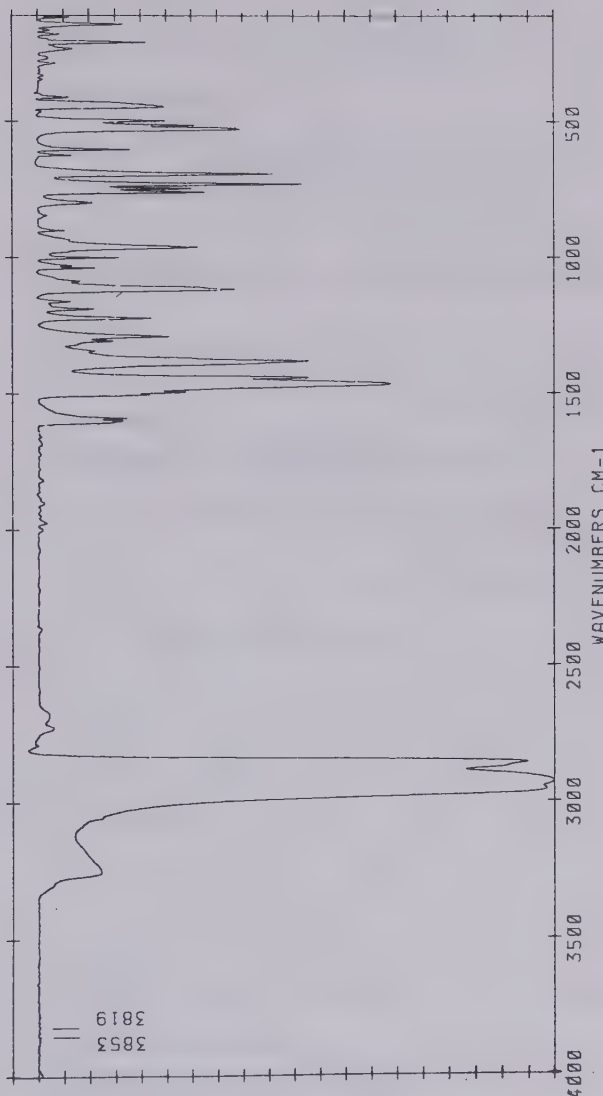


Abb. 2.2.1.: IR-Spektrum von $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$

Die AuI_2-Valenzschwingung der Rasse Σ_u tritt bei 205 cm^{-1} als Bande mittlerer Intensität auf. Dies stimmt gut mit dem Wert von 210 cm^{-1} für $NBu_4[AuI_2]$ [13] überein.

2.2.3. Kristallstruktur von $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Z=2.

Für die Strukturrechnung wurden 1546 Reflexe mit $I > 3{,}56\sigma(I)$ bei 147 Variablen verwendet.

Au, I, P, N wurden anisotrop, C, H1 isotrop verfeinert, die Lagen der Phenylwasserstoffatome berechnet und mit in die Strukturberechnung einbezogen.

Der R-Wert betrug dabei R=0,057.

Tab . 2.2.1: Kristallstrukturdaten von $[PhHN{=}PPh_3] \cdot [AuI_2]$

a = 824,9 (3) pm,

b = 1022,0 (10) pm,

c = 1476,2 (6) pm,

α = 89,23 $\pm$ 0,09°,

β = 87,41 $\pm$ 0,03°,

γ = 85,65 $\pm$ 0,10°,

Z = 2,

ρ_x = 2,154 g/cm^3,

Raumgruppe: $P\bar{1}$,

θ-Bereich der Intensitätsmessung $3<\theta\leqslant 25°$,

Wellenlänge MoK_α

ω/θ-scan,

Meßtemperatur: 18°C,

Anzahl gemessener Reflexe: 4184,

Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe: 3700,

Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe: 1780 mit $I>3\sigma(I)$,

Anzahl verfeinerter Parameter: 146,

Gütefaktoren: R = 0,057; R_ω = 0,060,

Au, I, P, N anisotrop verfeinert,

C und H1 isotrop verfeinert,

H1 aus Differenzfouriersynthese entnommen,

restliche H-Atome mit berechneten Lagen in die Strukturfaktor-

rechnung einbezogen,

Absorptionskorrektur mit DIFABS,

Extinktionskoeffizient mit verfeinert.

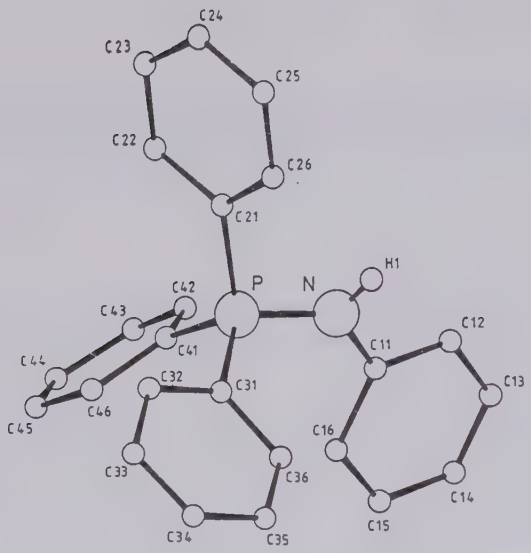


Abb. 2.2.3.: Darstellung der Molekülstruktur von $[PhHN{=}PPh_3]^+$

Tab. 2.2.2.: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$ (Standardabweichung in Klammern)

Abstände in [pm]				Winkel in [°]			
Au	- I1	261,9 (2)		I1	- Au - I2	176,8 (6)	
Au	- I2	259,3 (2)		N	- P - C21	105,5 (5)	
P	- N	162,4 (9)		N	- P - C31	112,9 (5)	
P	- C21	179,4 (12)		N	- P - C41	108,1 (5)	
P	- C31	177,9 (12)		C21	- P - C31	106,3 (5)	
P	- C41	177,8 (10)		C21	- P - C41	113,1 (5)	
N	- C11	135,4 (12)		C31	- P - C41	110,9 (5)	
N	- H1	82,6 (9)		P	- N - C11	129,3 (8)	
				P	- N - H1	117,1 (8)	
				C11	- N - H1	113,0 (1)	
				N	- C11 - C12	122,0 (1)	
				N	- C11 - C16	119,0 (1)	
				N	- C11 - H1	24,4 (4)	

Strukturdiskussion

Das AuI_2^--Ion ist nahezu linear aufgebaut ($\sphericalangle I_1$-Au-I_2 : 176,8°). Es besitzt somit die erwartete Hantelstruktur. Die Abstände, Au-I_1 261,9 pm und Au-I_2 259,3 pm, entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten.

So beträgt der Au(I)-I-Abstand im $K_2Au_2I_6$ 256,4 pm [14] und im $Rb_2AgAu_3I_8$ 254,9 pm bzw. 257,0 pm [15].

Im AuI liegt der Abstand bei 260 pm [16].

Die Protonierung am N-Atom von $PhN{=}PPh_3$ unter Bildung des $[PhHN{=}PPh_3]^+$ Ions verursacht nur geringe Veränderungen an der Gerüststruktur (P=N: 162,4 pm, PNC(11) 129,2°, zum Vergleich $PhN{=}PPh_3$:P=N 160,2 pm, PNC(11) 130,4°).

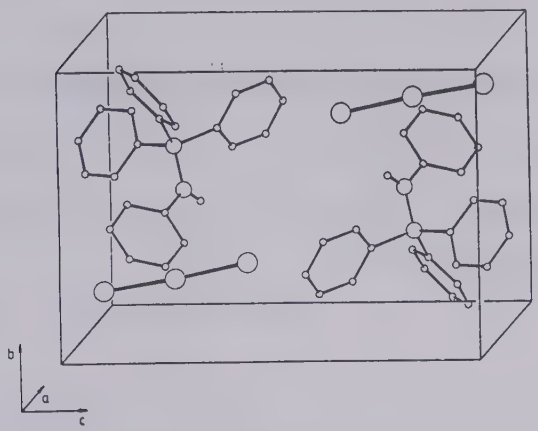


Abb. 2.2.2.: Elementarzelle von $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$

Die Abstände P=N und N-C(11) sind im Kation im Vergleich zu denen der neutralen Verbindung geringfügig verlängert; der Diederwinkel PNC(11) zum N-gebundenen Phenylring beträgt jetzt 18,7°, gegenüber 10,5° in $PhN=PPh_3$. Da zugleich der Bindungswinkel PNC(11) mit 129,3° etwas kleiner ist als bei $PhN=PPh_3$ (130,4°), vermag das α-C-Atom des N-gebundenen Phenylrings C(12) wiederum einen recht kurzen P-C-Kontakt von 315 pm zu realisieren. Die Atome P, N, H1 und C(11) liegen in einer Ebene.

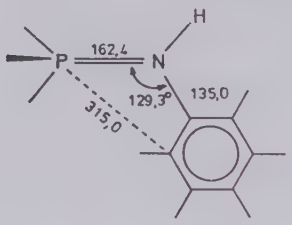


Abb. 2.2.4.: Schematische Darstellung von $[PhHN=PPh_3]^+$ in $[PhHN=PPh_3][AuI_2]$

Die Konjugationsverhältnisse sind somit denen der neutralen Verbindung sehr ähnlich.

2.3. N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran-Kupfer(I)chlorid

2.3.1. Darstellung und Eigenschaften

$CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$ läßt sich leicht aus CuCl und $PhN{=}PPh_3$ in trockenen polaren Lösungsmitteln herstellen.

$$CuCl + PhN{=}PPh_3 \longrightarrow CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$$

Die Verbindung ist in feuchtem Zustand sehr Oxidationsempfindlich. Lösungsmittelfrei ist sie relativ bestandig und kann mehrere Tage an der Luft gelagert werden, ohne daß eine sichtbare Veränderung auftritt. Wird die Verbindung jedoch wieder aufgelöst, tritt rasch Oxidation ein.
Um die Verbindung in kristalliner Form zu erhalten, wird die Synthese am besten in heißem Ethanol durchgeführt. Die Verbindung fällt dann beim Abkühlen der heiß abgefritteten Reaktionslösung auf 0°C in Form weißer Kristalle analysenrein an.

2.3.2. IR- und Massenspektrum

Im IR-Spektrum tritt gegenüber der unkoordinierten Verbindung eine deutliche Verschiebung der P=N-Valenzschwingung von 1346 cm^{-1} nach 1250 cm^{-1} auf, obwohl sich die P=N-Bindungslänge nach der Koordination durch das CuCl-Molekül nicht ändert (s.2.3.3.).

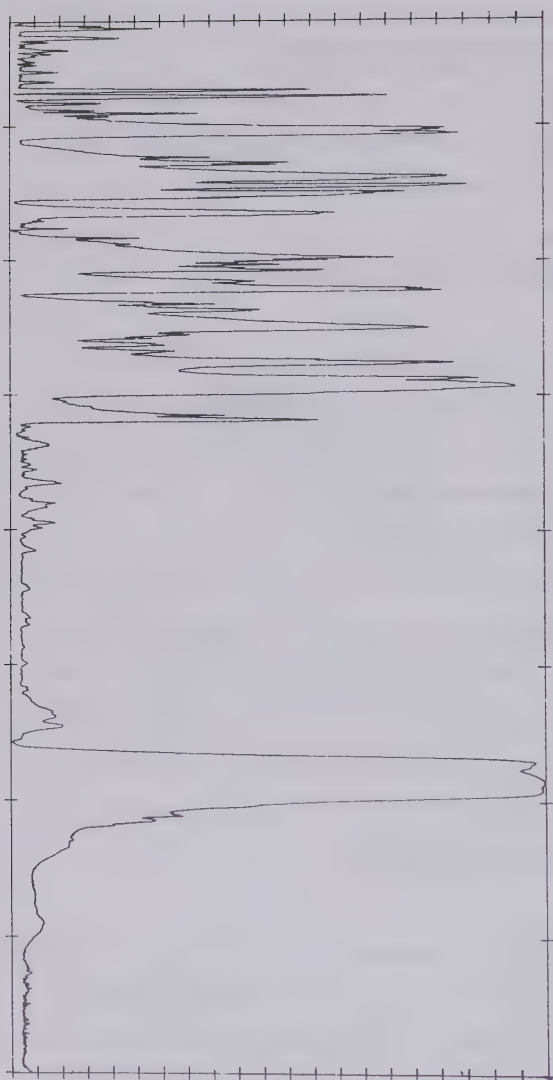


Abb. 2.3.1.: IR-Spektrum von CuCl • $PhN{=}PPh_3$

Der Effekt beruht wohl im wesentlichen auf den veränderten Kopplungsverhältnissen. Zwei Banden mittlerer Intensität im IR-Spektrum von CuCl • $PhN{=}PPh_3$ bei 389 und 364 cm^{-1} kann man den Valenzschwingungen $\nu CuCl_2$ bzw. νCu-N zuordnen. Im $[N\text{-}Bu_4][CuCl_2]$ wurden die $CuCl_2$-Valenzschwingungen bei 404 (νas) und 304 cm^{-1} (μ_s) gefunden [17].
Das paßt gut zu den sehr ähnlichen Cu-Cl-Abständen im $[CuCl_2]^-$-Ion und in CuCl • $PhN{=}PPh_3$.
Weniger charakteristisch sind die Beobachtungen über Cu-N-Valenzschwingungen, für die ein weiter Frequenzbereich von 253 bis 512 cm^{-1} angegeben wird [18] , so daß die Bande bei 364 cm^{-1} im Spektrum von CuCl • $PhN{=}PPh_3$ hierfür in Betracht kommt. Eine weitere Absorption von CuCl • $PhN{=}PPh_3$ bei 136 cm^{-1} kann man einer δNCu-Cl-Schwingung zuordnen.

Im Emissionsmassenspektrum erscheint der Ligand deutlich als höchster Peak.

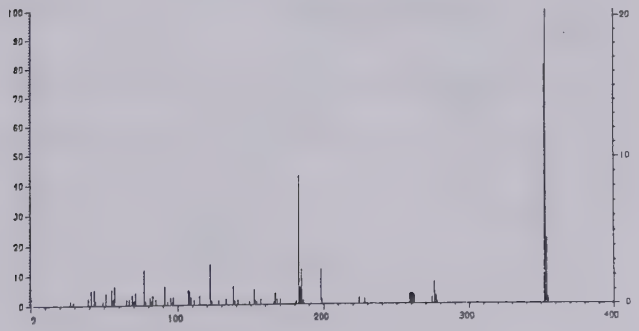


Abb. 2.3.2.: Massenspektrum von CuCl • $PhN{=}PPh_3$

2.3.3. Kristallstruktur von CuCl • $PhN{=}PPh_3$

Kupfer(I)chlorid koordiniert linear an das Stickstoffatom von $PhN{=}PPh_3$. Die Verbindung ist monomer aufgebaut und kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.
Die Addition von Kupfer(I)chlorid an das N-Atom von $PhN{=}PPh_3$ verursacht deutliche Veränderungen des Donormoleküls. Zwar bleibt die P=N-Bindung mit 160,1 pm nahezu unbeeinflußt, jedoch wird der N-C-Abstand von 133 pm bei $PhN{=}PPh_3$ bis auf 142 bzw. 143 pm bei dieser Verbindung gedehnt. Da sich zugleich aber der Bindungswinkel PNC(11) von 130,4° bei der unkoordinierten Verbindung auf hier 123° verkleinert, vermag dennoch das Kohlenstoffatom C(116) einen kurzen P-C-Kontakt von 309,7 pm auszubilden.
Dies gilt allerdings nur für die eine der beiden unabhängigen Molekülformen der Elementarzelle, bei der ein Diederwinkel PNC(11) von nur 1,8° vorliegt, mithin nahezu Koplanarität realisiert ist.
In der zweiten Molekülform nimmt der N-gebundene Phenylring eine fast senkrechte Konformation zur PNC(211)-Ebene (Diederwinkel 63,8°) ein, so daß eine Konjugation des π-Systems dieses Phenylrings mit der PNC-Ebene auszuschließen ist. Die Folge hiervon ist, daß nun beide α-C-Atome des Phenylringes mit Phosphor-Kohlenstoff-Abständen für P(2)-C(212) und P(2)-C(216) mit 366,6 bzw. 334,9 pm etwa den P-C van der Waals-Abstand von 365 pm einnehmen.

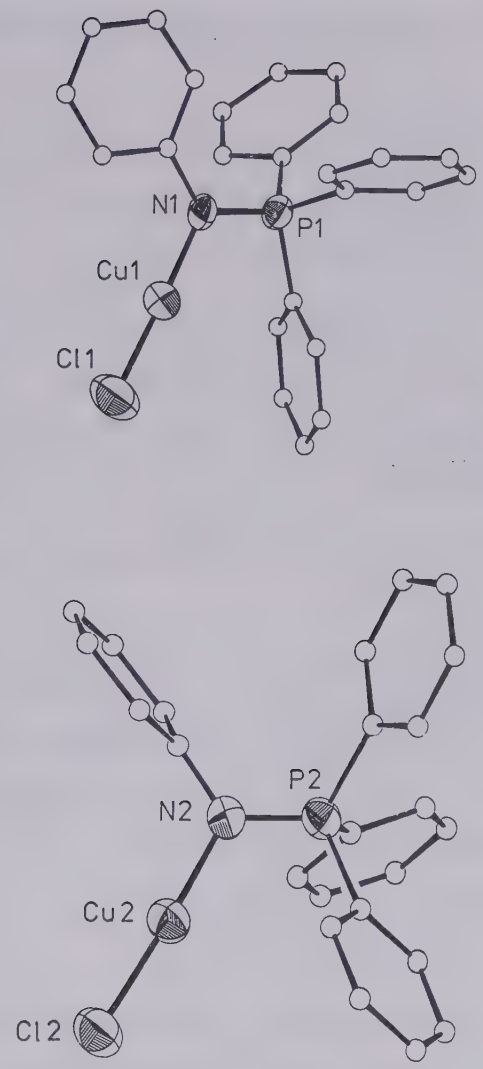


Abb. 2.3.3.: Darstellung beider Molekülformen von CuCl • $PhN{=}PPh_3$

Tab. 2.3.1. Kristallstrukturdaten von $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$

a = 1047,6 (2) pm,

b = 1251,5 (6) pm,

c = 1755,0(10) pm,

α = 103,43 $\pm$ 0,03°,

β = 97,24 $\pm$ 0,03°,

γ = 101,30 $\pm$ 0,03°,

Z = 4,

ρ_x = 1,297 g/cm^3,

Raumgruppe $P\bar{1}$,

θ-Bereich der Int. Messung $2<\theta\leqslant 24°$,

Wellenlänge MoK_α,

ω/θ-scan,

Meßtemperatur: 18°C,

Anzahl gemessener Reflexe: 7172,

Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe: 6334,

Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe mit $I>3\sigma(I)$: 3639,

Anzahl verfeinerter Parameter: 506,

Gütefaktoren: R = 0,038; R_ω = 0,040,

Absorptionskorrektur mit DIFABS,

Extinktionskoeffizient mit verfeinert,

berechnete H-Atomlagen bei Strukturfaktorrechnung berücksichtigt,

alle Atome (außer H-Atome) anisotrop verfeinert.

2.4. N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran-Kupfer(I)iodid

Analog zur Umsetzung von CuCl mit $PhN{=}PPh_3$ kann diese auch mit CuI durchgeführt werden. Die entstandene Verbindung ist jedoch auch in heißem Ethanol unlöslich, und sie zersetzt sich beim Lösen in anderen polaren Lösungsmitteln spontan in die Ausgangsverbindungen. Es konnten deshalb von dieser Verbindung keine Einkristalle hergestellt werden.

Die Reaktion verläuft im Gegensatz zu der mit Kupfer(I)chlorid nicht vollständig (nur ca. zu 2/3). Durch die ungünstigen Lösungseigenschaften der Verbindung kann das unumgesetzte CuI jedoch nicht abgetrennt werden.

Die Charakterisierung der Verbindung mußte deshalb über Umwege geschehen.

Als erstes Beweismittel diente das IR-Spektrum. Dieses unterscheidet sich praktisch nicht von dem des $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$. Die P=N-Valenzschwingung erscheint nahezu bei derselben Wellenzahl, bei 1245 cm^{-1}.

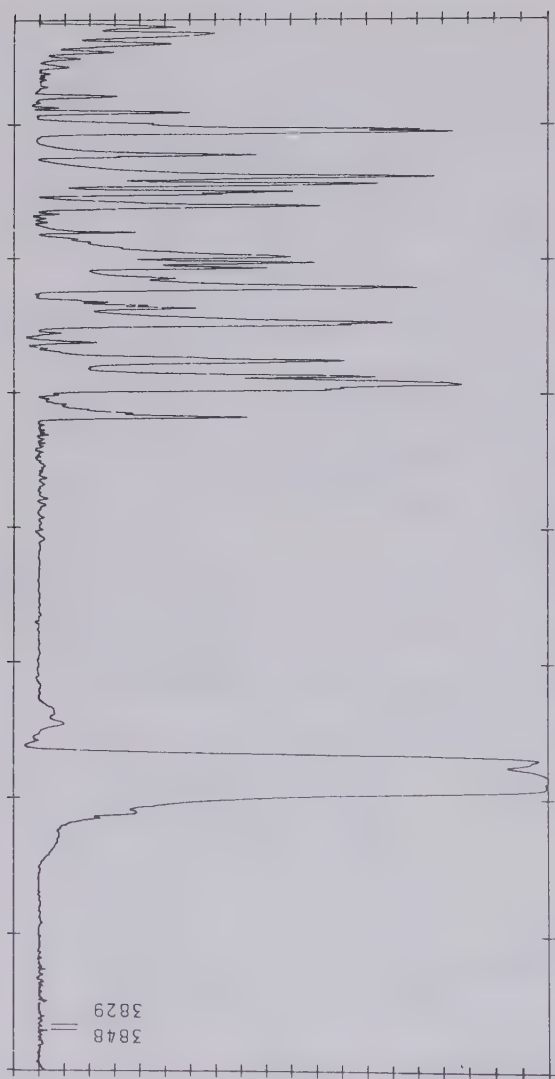


Abb. 2.4.1.: IR-Spektrum von CuI • $PhN{=}P^{i}Ph_3$

Zur weiteren Identifikation wurde die entstandene Verbindung wieder zersetzt und die Ausgangsverbindungen, insbesondere das nicht koordinierte $PhN{=}PPh_3$, getrennt nachgewiesen (mittels Elementaranalyse und IR-Spektrum). Zum dritten wurde ein Massenspektrum dieser Verbindung angefertigt, in dem deutlich der Ligand zu erkennen ist ($PhN{=}PPh_3$ ist Basispeak).

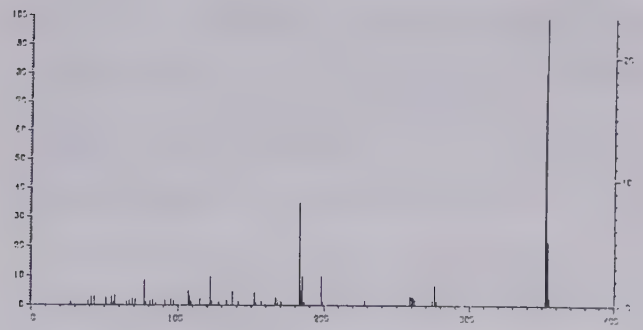


Abb. 2.4.2.: Massenspektrum von CuI • $PhN{=}PPh_3$

Anhand dieser Untersuchungen erscheint es sicher, daß diese Verbindung hergestellt und charakterisiert wurde.
Die Struktur sollte analog der von CuCl • $PhN{=}PPh_3$ sein.

2.5. Umsetzung von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ mit N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran

Neben der Reaktion mit Kupfer(I)halogeniden sollte auch das Verhalten von $PhN{=}PPh_3$ gegenüber Kupfer(II)chlorid untersucht werden. Die analoge Kupfer(II)verbindung ließ sich jedoch nicht herstellen. Während beim wasserfreien $CuCl_2$ keine definierten Reaktionsprodukte erhalten werden konnten, ergab die Umsetzung von $PhN{=}PPh_3$ mit $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, unabhängig von den Verhältnissen der eingesetzten Substanz, ein Gemisch von $[PhHN{=}PPh_3]_2[CuCl_4]$ und $[PhN{=}PPh_3]Cl$ im Verhältnis von 2:1. Die Reaktion wurde in CH_2Cl_2 durchgeführt. Das Lösungsmittel war somit an der Reaktion beteiligt.

$$CuCl_2 \cdot 2H_2O + 3PhN{=}PPh_3 \xrightarrow{CH_2Cl_2} [PhHN{=}PPh_3]_2[CuCl_4]$$
$$[PhHN{=}PPh_3]Cl + 2H_2O$$

Im IR-Spektrum der Verbindung kann kein H_2O mehr nachgewiesen werden, so daß anzunehmen ist, daß dieses abgespalten wird. Die entstandenen Verbindungen sind luftstabil. Sie lassen sich deshalb nach Abfiltrieren der Lösung und anschließender Kristallisation durch Überschichten der Reaktion mit Diethylether leicht mechanisch voneinander trennen. Dies ist die einzige Möglichkeit hierzu, da beide etwa dieselben Lösungs- und auch Kristallisationseigenschaften aufweisen.

N-Phenyl-imonium-triphenylphosphoran-chlorid kristallisiert in farblosen Nadeln. Von $[PhHN{=}PPh_3]_2[CuCl_4]$ konnten zwei Modifikationen erhalten werden, wovon die eine gelbe Nadeln, die andere gelbe Plättchen bildete.

2.5.1. N-Phenyl-imonium-triphenylphosphoran-chlorid

Von $[PhHN{=}PPh_3]Cl$ wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, da im IR-Spektrum die N-H-Valenzschwingung extrem langwellig auftritt (2497 cm^{-1}), was auf starke Wasserstoffbrücken schließen läßt. Die P=N-Valenzschwingung tritt im Vergleich zum nichtprotonierten Imin (1344 cm^{-1}) mit 1221 cm^{-1} ebenfalls deutlich langwelliger auf.
Die Verbindung selbst ist bereits lange bekannt [25]. Sie kann wesentlich leichter durch Einwirken von HCl auf $PhN{=}PPh_3$ in Benzol dargestellt werden.

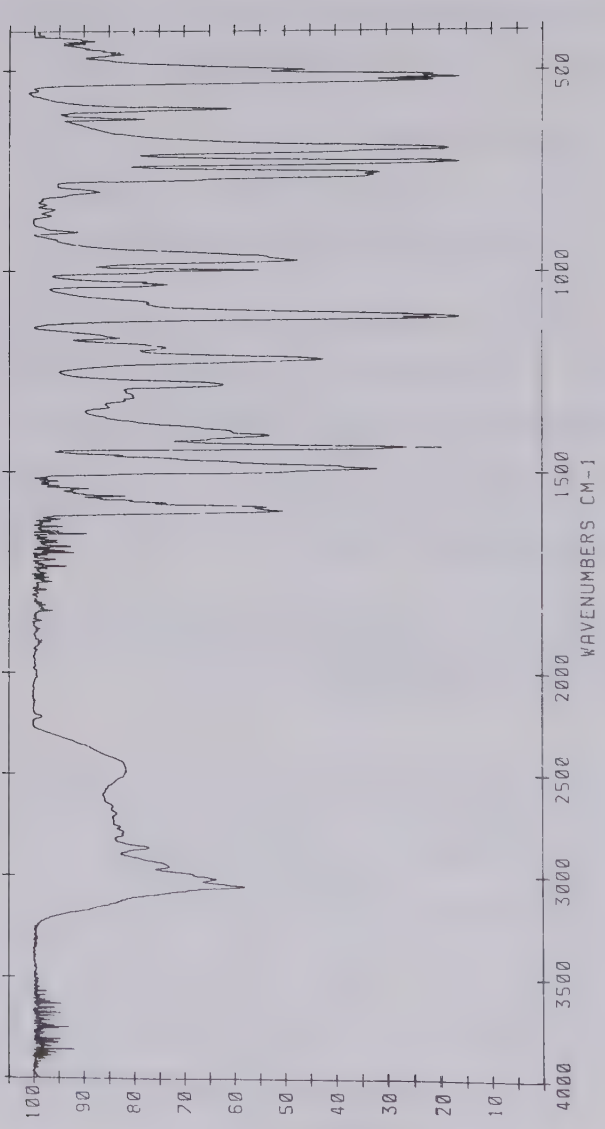


Abb. 2.5.1.: IR-Spektrum von $[PhHN{=}PPh_3]Cl$

2.5.1.1. Kristallstrukturanalyse von N-Phenyl-imonium-triphenylphosphoran-chlorid

N-Phenyl-imonium-triphenylphosphoran-chlorid bildet Ionenpaare, die über N-H•••Cl-Brücken zustande kommen; die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Spezies, die sich vor allem durch den Diederwinkel des N-gebundenen Phenylringes I relativ zu der PNC(11)/(51)-Ebene unterscheiden. Ähnliche Verhältnisse werden bei beiden Molekülformen von CuCl • $PhN{=}PPh_3$ aufgefunden.

Während im Molekülion I der C_6H_5-Ring I den auffällig großen Diederwinkel von 31,5° einnimmt, ist er im Molekülion II nahezu coplanar zur PNC(51)-Ebene (Diederwinkel 7,4°). Da zugleich der Bindungswinkel PNC(51) nur 100,2° beträgt, verringert sich der Kontaktabstand P••••C(56) auf 313 pm gegenüber dem P••••C(16)-Kontaktabstand von 323 pm im Molekülion I. Sowohl gegenüber [$PhN{=}PPh_3$] als auch gegenüber dem Kation ohne Wasserstoffbrücken treten also starke Veränderungen in der Gerüststruktur auf. Der P=N-Abstand verringert sich von 160,2 pm im $PhN{=}PPh_3$ auf 142 pm im Molekülion II.

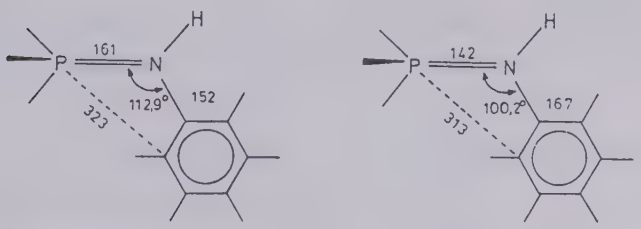


Abb. 2.5.2.: Schematische Darstellung der beiden Molekülionformen von $[PhHN{=}PPh_3]^+$

Tab. 2.5.1.: Kristallstrukturdaten von $PhHN{=}PPh_3\,Cl$

a = 950 (11) pm,

b = 1234 (8) pm,

c = 1740 (6) pm,

ß = 95,8 (3)°,

Z = 4,

Zellvolumen 2028,3 $pm^3 \cdot 10^6$,

Dichte (berechnet): 1,277 g/cm^3,

Kristallsystem: monoklin,

Raumgruppe: $P2_1$,

Ausgelöschte Reflexe: 0k0 : k = 2n+1,

Meßgerät: Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4,

Strahlung: CuK_α,

Meßbereich: $3 < \theta \leq 60°$,

Abtastungsmodus: ω/θ-scan,

Anzahl der gemessenen Reflexe: 3390,

Anzahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$: 2677,

Korrekturen: Absorptionskorrektur DIFABS,
Lorentz- und Polarisationsfaktor, Extinktionskorrektur,

Strukturaufklärung: Patterson-Methoden; Cl, P, N, C anisotrop
H-Atome isotrop, H(0) und H(1) aus Differenzfourier-Synthese,

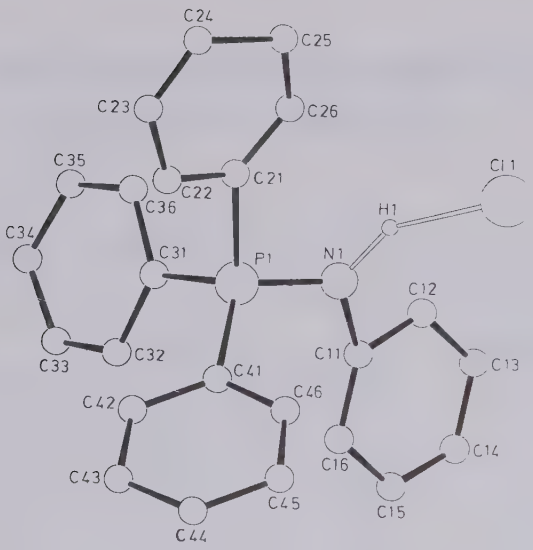
Verfeinerung/Restriktionen: H-Atome mit berechneten Lagen in die Strukturfaktorrechnung einbezogen,

Verwendete Rechenprogramme: SDP,

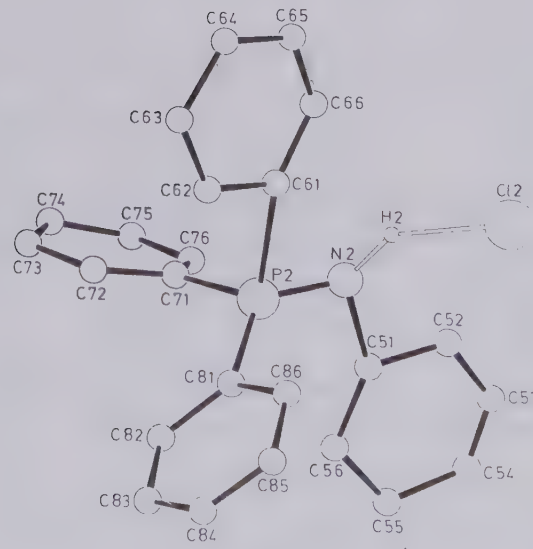
Gütefaktoren: R = 0,104, R_ω = 0,094.

Tab. 5.2.2.: Ausgwählte interatomare Abstände und Winkel in $[PhHN{=}PPh_3]$ Cl. (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in [pm]			
Molekülion I		Molekülion II	
P1 – N1	161 (9)	P2 – N2	142 (2)
P1 – C21	179 (1)	P2 – C61	171 (1)
P1 – C31	180 (1)	P2 – C71	217 (2)
P1 – C41	198 (1)	P2 – C81	172 (2)
N1 – C11	152 (1)	N2 – C51	167 (2)
N1 – H1	118 (1)	N2 – H2	117 (1)
H1 ••• Cl1	192 (1)	H2 ••• Cl2	196 (1)
Winkel in [°]			
P1 – N1 – C11	112,9 (8)	P2 – N2 – C51	100,2 (11)
P1 – N1 – H1	118,8 (12)	P2 – N2 – H2	124,6 (15)
H1 – N1 – C11	128,2 (12)	H2 – N2 – C51	130,2 (15)
N1 – H1 – Cl1	148 (2)	N2 – H2 – Cl2	144 (2)
N1 – P1 – C21	112,7 (5)	N2 – P2 – C61	124,2 (8)
N1 – P1 – C31	111.8 (6)	N2 – P2 – C71	81,6 (7)
N1 – P1 – C41	100.8 (6)	N2 – P2 – C81	118,2 (7)
C21 – P1 – C31	111,4 (6)	C61 – P2 – C71	110,9 (6)
C21 – P1 – C41	108,8 (6)	C61 – P2 – C81	110,3 (7)
C31 – P1 – C41	111,0 (7)	C71 – P2 – C81	105,5 (6)



I



II

Abb. 2.5.3. Darstellung der beiden Molekülformen von

$[PhHN{=}PPh_3]Cl$

Gleichzeitig verlängern sich die Abstände N1 - C11 bzw. N2 - C51 in beiden Molekülionen (I : 152 (1) pm, II : 167 (2) pm) gegenüber $[PhHN{=}PPh_3]^+$ (135,4 pm), in dem eine Wasserstoffbrücke vorliegt. Der Winkel P1-N1-C11 bzw. P2-N2-C51 verkleinert sich von 129,3° im $[PhHNPPh_3]^+$ ohne Wasserstöffbrücken auf 112,9° im Molekülion I und 100,2 (11)° im Molekülion II.

Obwohl die Genauigkeit der Strukturanalyse wegen Fehlordnung einer der Phenylringe beeinträchtigt ist, tritt der Ionenpaar-Charakter der Verbindung klar zutage. Durch Differenzfourieranalyse ließen sich die Positionen der am N-Atom gebundenen H-Atome beider Individuen hinreichend sicher festlegen. Danach betragen die N-H•••Cl-Bindungswinkel 148° bzw. 144°, der Abstand N•••Cl entspricht mit 297 pm etwa dem N•••Cl-Abstand im $[(CH_3)_3NH]Cl$ (300 pm [26]), in dem ebenfalls eine N-H•••Cl-Wasserstoffbrückenbindung vorliegt.

2.5.2. Di-N-Phenyl-imonium-triphenylphosphoran-tetrachloro-cuprat

$[PhHN{=}PPh_3]_2[CuCl_4]$ kristallisiert in 2 unterschiedlichen Modifikationen. Zum einen entstehen gelbe Plättchen, zum anderen gelbe Nadeln.

Die beiden Modifikationen weisen dieselben Lösungseigenschaften auf (gut löslich in polaren Lösungsmitteln), so daß sie nicht durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden können. Von beiden Modifikationen wurden Einkristall-IR-Untersuchungen durchgeführt. Dabei ergaben sich in der Feinstruktur Unterschiede für beide Kristallarten. Ob diese Unterschiede auf unterschiedliche Packungsanordnungen oder aber auf Lösungsmittelmoleküle im Kristallgitter zurückzuführen sind, muß die Kristallstrukturanalyse der beiden Modifikationen zeigen.

Die N-H-Valenzschwingung tritt in beiden Modifikationen bei 3150 cm^{-1} auf. Bei der nadelförmigen Modifikation ist sie deutlich zu erkennen, bei der plattenförmigen tritt sie lediglich als Schalter auf. Diese Lage der N-H-Valenzschwingung läßt auf ein Imoniumphosphoran ohne Wasserstoffbrücken schließen (s.o.).

Die P=N-Valenzschwingung tritt, wie auch im $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$, deutlich langwelliger bei 1406 cm^{-1} in den nadelförmigen und bei 1396 cm^{-1} in den plattenförmigen Kristallen auf.

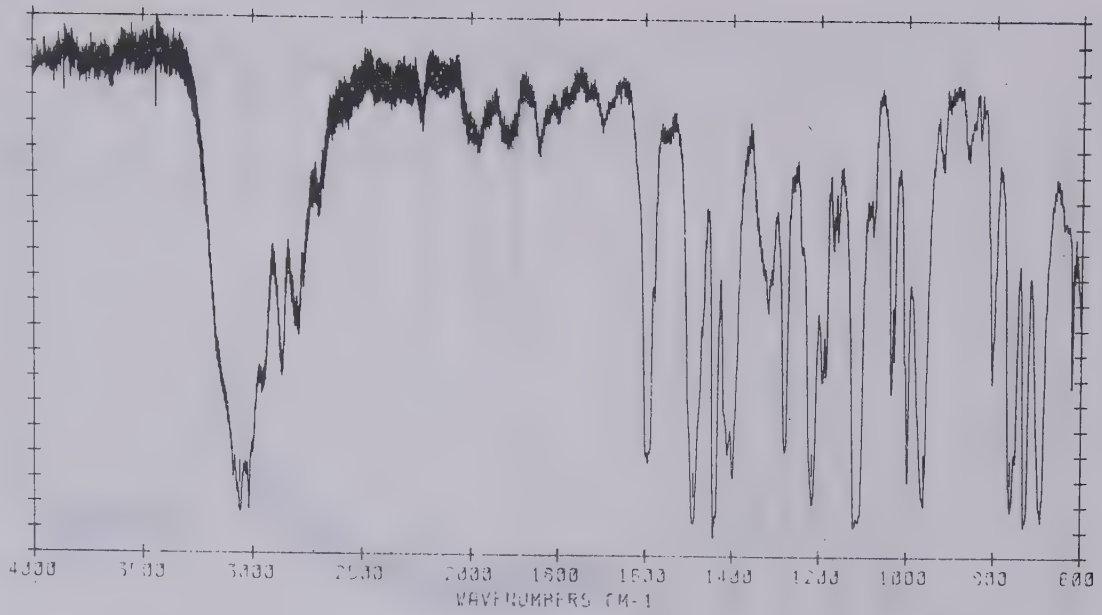


Abb. 2.5.2.1.: IR-Spektrum von $[PhHN{=}PPh_3]_2[CuCl_4]$, plattenförmige Modifikation

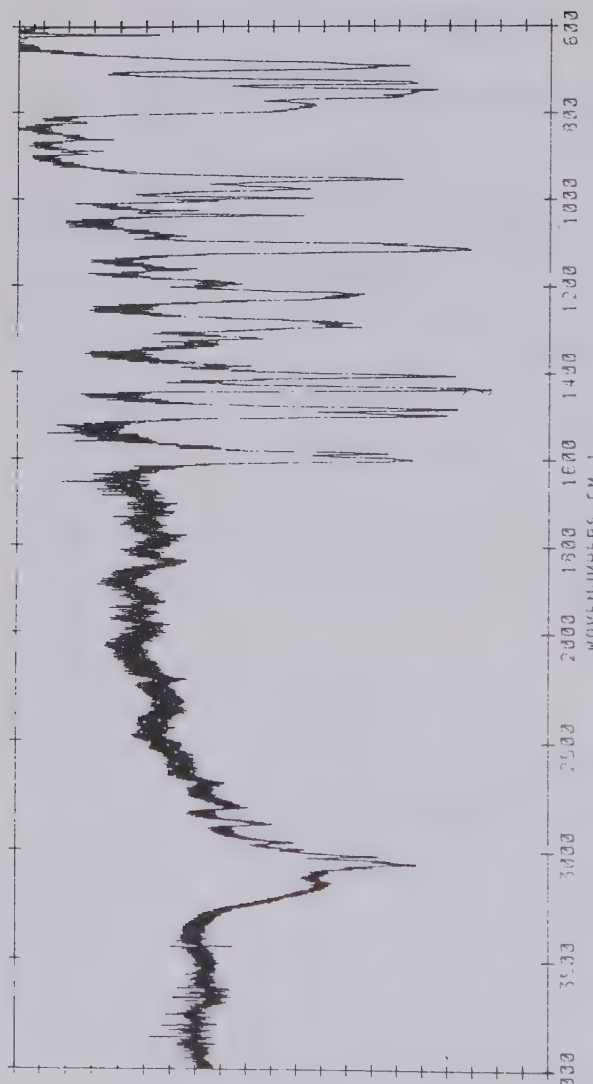


Abb. 2.5.2.1.: IR-Spektrum von $[PhHN{=}PPh_3]_2[CuCl_4]$, nadelförmige Modifikation

3. Umsetzung von N-Trimethylsilyl-imino-triphenylphosphoran mit Halogenverbindungen von Elementen der 1.Nebengruppe

Als weiteres Iminophosphoran wurde $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ mit Halogenverbindungen von Elementen der 1.Nebengruppe umgesetzt. Normalerweise reagieren N-trimethylsilylsubstituierte Triorganophosphoranimine mit Lewis-aciden Metallhalogeniden spontan unter Abspaltung von Trimethylsilylhalogenidbildung des entsprechenden Phosphaniminatokomplex:

$$M{-}X + (CH_3)_3SiNNPPh_3 \longrightarrow \overset{\ominus\ \oplus}{M{=}N{=}PPh_3} + ClSi(CH_3)_3 \qquad (1)$$

Beispiele für diesen Reaktionstyp sind Umsetzungen mit den Metallhalogeniden $TiCl_4$, $VOCl_3$ [4g], WF_6 [7] und Mo_2Cl_{10} [27]. Man kann annehmen, daß in den meisten Fällen primär Donator-Akzeptorkomplexe mittels des N-Atoms der Iminophosphorankomponente entstehen, die sich jedoch bei den o.g. Metallhalogeniden nicht isolieren lassen. Dagegen berichten Schmidbaur et al. über die Herstellung von stabilen Komplexen verschiedener N-trimethylsilylsubstituierter Iminophosphorane mit Trimethyl-allan, -gallan und -indan [28]. Intension dieser Reaktion war, nach der Anlagerung des Iminophosphorans an ein Metallatom zunächst die Zwischenstufe zu isolieren, um im nächsten Reaktionsschritt Trimethylchlorsilan abzuspalten, um zu Iminato-triphenylphosphorankomplexen der 1.Nebengruppe zu gelangen. Dieses Ziel konnte aber nicht vollständig erreicht werden.

Zwar ließ sich bei der Reaktion mit $CuCl_2$ die Zwischenstufe, der Iminophosphorankomplex, isolieren, dieser konnte jedoch nicht weiter zersetzt werden. Bei Umsetzungen in protonenhaltigen Lösungsmitteln zersetzte sich das Iminophosphoran schon bei der Anlagerung mit Lösungsmitteln zu Imino-triphenylphosphoran. Allerdings reagiert der Ligand mit den reinen Lösungsmitteln wesentlich langsamer als in der Reaktionslösung mit Metallhalogeniden.
Im Rahmen dieser Umsetzung konnte $CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ hergestellt und die Struktur dieser Verbindung geklärt werden.
Des weiteren gelang die Darstellung von $CuCl \cdot HN{=}PPh_3$ und von $AuCl \cdot HN{=}PPh_3$.
Silberverbindungen konnten wie bei den Umsetzungen mit N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran nicht dargestellt werden.

3.1. N-Trimethylsilyl-imino-triphenylphosphoran-Kupfer(II)chlorid

3.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Bei der Umsetzung von wasserfreiem $CuCl_2$ mit $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ in heißem CCl_4 kann N-Trimethylsilyl-imino-triphenylphosphoran-Kupfer(II)chlorid mit ca 60 % Ausbeute hergestellt werden.

$$2CuCl_2 + 2(CH_3)_3SiN{=}PPh_3 \longrightarrow [CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]_2$$

Aus dem Filtrat entstehen beim Abkühlen in der Aufsicht schwarze, in der Durchsicht und nach Verreiben grüne Kristalle. Nach der Kristallstrukturanalyse kristallisiert die Verbindung unter Einschluß vom 1 mol CCl_4 pro dimere Einheit. Das eingelagerte CCl_4 gibt sich im IR-Spektrum durch das charakteristische Bandendublett bei 754/780 cm^{-1} zu erkennen. Beim Evakuieren wird das CCl_4 langsam abgegeben.

$[CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]_2$ ist sehr hydrolyseempfindlich und zersetzt sich an Luft rasch zu einem rotbraunen Pulver, dessen Hauptbestandteil elementares Kupfer zu sein scheint. Beim Erhitzen der Verbindung über 100°C unter N_2-Atmosphäre oder im Vakuum zersetzt sie sich zu einer schwarzen, glasartigen Verbindung wechselnder Zusammensetzung. Eine Abspaltung von Trimethylchlorsilan konnte nicht in nennenswertem Ausmaß beobachtet werden. Im IR-Spektrum des glasartigen Zersetzungsproduktes können noch die Schwingungen beobachtet werden, die der Trimethylsilylgruppe zugehören.

3.1.2. IR- und Massenspektrum

Das IR-Spektrum des Komplexes unterscheidet sich vom freien Liganden nur wenig. Die P=N-Valenzschwingung des $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ (1315/1302 cm^{-1} [28]) wird langwellig nach 1109 cm^{-1} verschoben, was vergleichbar ist mit Frequenzverschiebungen nach Addition von $M(CH_3)_3$ (M=Al, Ga, In) an das N-Atom verschiedener trimethylsilylsubstituierter Iminophosphorane [28].

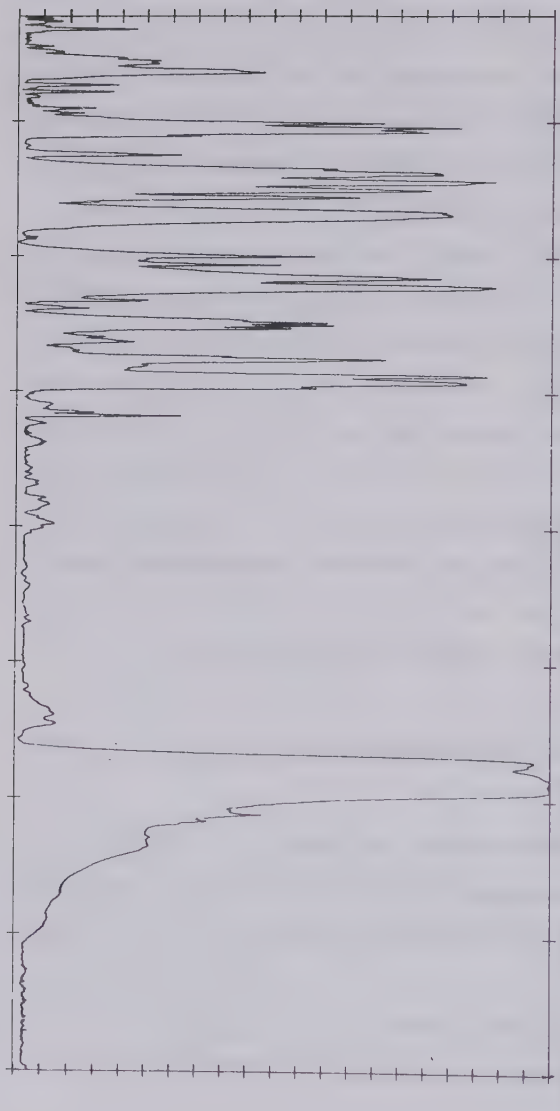


Abb. 3.1.1. IR-Spektrum von $[CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]_2$

Im langwelligen Teil des Spektrums tritt im $CuCl_2$-Addukt eine Bande bei 387 cm^{-1} auf, die nach vergleichbaren spektroskopischen Erfahrungen [18] einer Cu-N-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Zwei weitere Absorptionen mittlerer Intensität bei 317 und 283 cm^{-1}, die im Spektrum $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ nicht auftreten, entsprechen CuCl-Valenzschwingungen, die allgemein in diesem Bereich angetroffen werden [18]. Im Massenspektrum der Verbindung erscheint bei m/e = 349 mit sehr geringer Intensität der Molekülionenpeak des Liganden. Als Basispeak erscheint die um eine CH_3-Gruppe verminderte Masse m/e = 334. Ein Molekülionenpeak des Komplexes konnte nicht beobachtet werden.

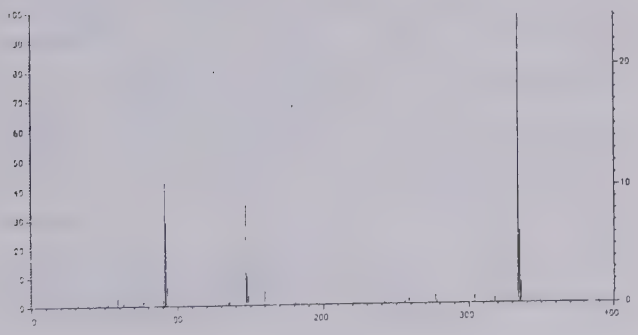


Abb. 3.1.2.: Massenspektrum von $[CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]_2$

3.1.3. Kristallstrukturanalyse von N-Trimethylsilyl-imino-triphenylphosphoran-Kupfer(II)chlorid

Die Verbindung ist dimer aufgebaut und kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

$[CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]_2$ bildet zentrosymmetrische dimere Moleküle, in denen die Kupferatome zu einem ebenen Cu_2Cl_2-Vierring mit etwas verschieden langen Cu-Cl-Abständen (229 und 231 pm) verknüpft sind (Abb. 3.2.1.).Durch je ein terminal gebundenes Chloratom (Cu-Cl-Abstand 221 pm) und durch die Bindung zu dem N-Atom des $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$-Moleküls erreichen die Kupferatome die Koordinationszahl vier. Diese terminalen Atome Cl(2) und N(1) befinden sich mit 50 bzw. 41 pm nur wenig oberhalb bzw. unterhalb der Cu_2Cl_2-Ringebene, was einem Diederwinkel Cu_2Cl_2/Cl(2)-Cu-N(1) von 17,0° entspricht. Die Abweichung von der Planarität der Umgebung der Kupferatome ist somit gering. Sie hat ihre Ursache in dem Raumanspruch des sperrigen $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$-Liganden. Aus diesem Grund ist auch die Ebene Cu(1)-N(1)-P(1) senkrecht zur Cu_2Cl_2-Ringebene orientiert (Diederwinkel 91,9°). Demgegenüber sind die Kupferatome im 4,4'-Bipyridylium-di-μ-Chlorotetrachlorocuprat, $C_{10}N_2H_{10}[Cu_2Cl_6]$, nahezu planar von den Chloratomen umgeben [29]. Die Cu-Cl-Abstände sind in diesem Fall wegen der bindungslockernden Ladung des $[Cu_2Cl_6]^{2-}$-Ions im Mittel um 5 pm länger [29] als in unserem Beispiel.

Tab. 3.1.1.: Kristallstrukturdaten von $[CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]_2$

a = 1102,7 (3) pm,

b = 1407,3 (3) pm,

c = 1560,2 (3) pm,

ß = 94,27 (2)°,

Z = 2,

Raumgruppe: $P2_1/n$,

Ausgelöschte Reflexe: h0l = h+1=2n+1, 0k0 = K=2n+1,

Θ-Bereich der Int. Messung: $3<\Theta\leq 58°$,

Wellenlänge: MoK_α,

ω-scan,

Meßtemperatur: 20°,

Anzahl gemessener Reflexe: 6998,

Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe mit $I>2\sigma(I)$: 4197,

Gütefaktoren: R = 0,049, R_ω = 0,047,

Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor

Psi-scan, $\mu(MoK_\alpha) = 12{,}06\ cm^{-1}$,

Strukturaufklärung: Patterson-Methoden (Cu, Cl, P),

Differenz-Fourier-Synthesen (C, Si, H),

Cu, Cl, P, Si, C anisotrop,

H isotrop,

Restriktionen: Methylgruppen als starre Gruppen.

Tab. 3.1.2.: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in

$[CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]_2$

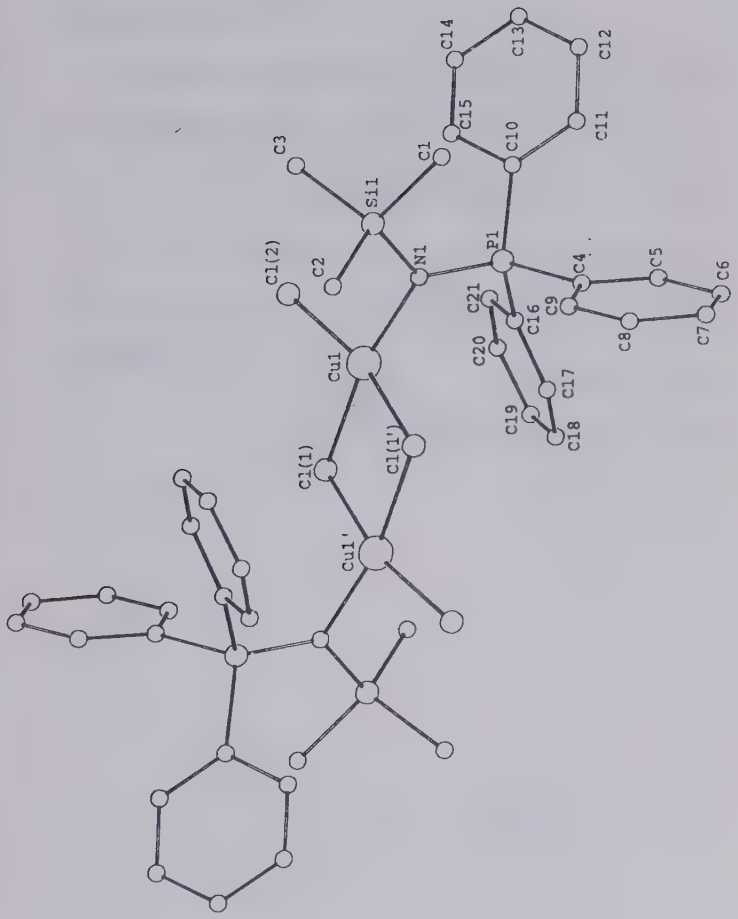
(Standardabweichung in Klammern)

Abstände in [pm]				Abstände in [°]			
Cu1'	- Cl1	228,9	(1)	Cl1	- Cu1 - Cl2	90,9	(1)
Cu1	- Cl2	221,4	(1)	Cl1	- Cu1 - Cl1'	84,0	(1)
Cu1	- Cl1'	231,0	(1)	Cl1'	- Cu1 - Cl2	166,0	(1)
Cu1	- N1	198,5	(2)	N1	- Cu1 - Cl1	167,3	(1)
Cu1	- Cu1'	342,1	(1)	N1	- Cu1 - Cl1'	92,2	(1)
Si1	- N1	175,1	(3)	N1	- Cu1 - Cl2	95,4	(1)
Si1	- C1	186,4	(3)	Cu1	- Cl1 - Cu1'	96,1	(1)
Si1	- C2	185,3	(4)	Si1	- N1 - Cu1	118,7	(1)
Si1	- C3	185,8	(4)	Si1	- N1 - P1	127,0	(2)
P1	- N1	159,8	(3)	P1	- N1 - Cu1	114,2	(1)
P1	- C4	180,6	(3)	N1	- Si1 - C1	111,8	(2)
P1	- C10	181,1	(3)	N1	- Si1 - C2	109,0	(2)
P1	- C16	180,7	(3)	N1	- Si1 - C3	111,9	(2)
				C1	- Si1 - C2	107,9	(2)
				C1	- Si1 - C3	106,8	(3)
				C2	- Si1 - C3	109,3	(3)
				N1	- P1 - C4	114,1	(1)
				N1	- P1 - C10	111,7	(1)
				N1	- P1 - C16	109,3	(2)
				C4	- P1 - C10	108,2	(2)
				C4	- P1 - C16	104,9	(2)
				C10	- P1 - C16	108,3	(2)

Diederwinkel:

Cu_2Cl_2-Ring/Cl2-Cu1-N1	17,0°
Cu_2Cl_2-Ring/Cu1-N1-P1	91,9°
Cl2-Cu1-N1/Cu1-N1-P1	79,6°

Abb. 3.1.3.: Darstellung des Moleküls von $[CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]_2$



Die Bindungslängen P=N und Si-N im $[(CH_3)_3SiN{=}PPh_3 \cdot CuCl_2]_2$ sind mit 160 bzw. 175 pm ohne Besonderheiten. Sie entsprechen damit P=N-Abständen, wie sie auch in CuCl-Addukten anderer Iminophosphorankomplexe angetroffen werden [2].

Neben der geschilderten Umsetzung von wasserfreiem $CuCl_2$ wurde noch die Umsetzung von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ mit $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ durchgeführt. Hierbei konnte, wie bei der Umsetzung mit $PhN{=}PPh_3$, die Bildung des $[CuCl_4]^{2-}$-Anions beobachtet werden. Das Iminophosphoran zersetzte sich durch Reaktion mit dem Lösungsmittel zu $[Ph_3PNH_2]^+$. Die Verbindung entsteht jedoch nicht rein, sondern mit mehreren Nebenprodukten, die sich nur schwer trennen lassen.
Sie wurde deshalb nicht weiter untersucht.

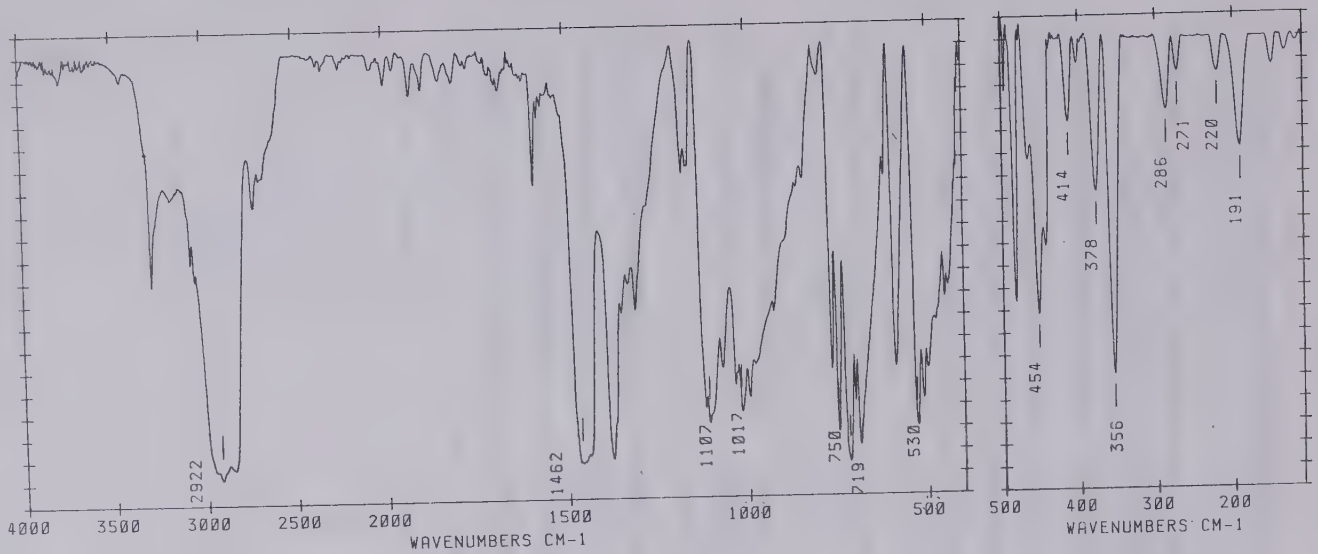


Abb. 3.2.2.: IR-Spektrum von CuCl • $HN{=}PPh_3$

Der Doppelbindungscharakter bleibt also erhalten. Die Bindung zum Kupfer erfolgt über das freie Elektronenpaar am Stickstoff. Würde eine π-Bindung vorliegen, müßte diese Verschiebung wesentlich deutlicher ausfallen.
Bei 378 und 356 cm^{-1} erscheinen im IR-Spektrum 2 Banden, die man den Valenzschwingungen υ-Cu-N und υ-CuCl zuordnen kann. Diese entsprechen in etwa den Lagen dieser Banden in ähnlichen Verbindungen [17, 18, diese Arbeit].

Versuche, $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ direkt an CuCl anzulagern, schlugen fehl.
Bei Reaktionen in nichtprotonenhaltigen Lösungsmitteln (z.B. CCl_4) entstanden Gemische von Verbindungen, die nicht weiter aufgetrennt werden konnten, da sie sehr ähnliche Lösungseigenschaften hatten. Die entstandenen Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich. Sie reagierten, wenn auch nur Spuren von Feuchtigkeit vorhanden waren, sofort zu einer grünen Verbindung (wahrscheinlich $CuCl_2 \cdot 2H_2O$).

3.3. Imino-triphenylphosphoran-gold(I)chlorid

Imino-triphenylphosphoran-gold(I)chlorid erhält man durch die Umsetzung von $AuCl \cdot S(CH_2\text{-}C_6H_5)_2$ mit $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ in Ch_2Cl_2. Die Ausbeute ist mit 20 % allerdings relativ gering. Wahrscheinlich zersetzt sich das Phosphoran wiederum zuerst mit Hilfe des Lösungsmittels zu Imino-triphenylphosphoran, welches dann in einer Ligandenaustauschreaktion mit der Goldverbindung reagiert.

$$(CH_3)_3SiN{=}PPh_3 + CH_2Cl_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiCHCL_2 + HN{=}PPh_3$$

$$HN{=}PPh_3 + AuCl \cdot S(CH_2\text{-}C_6H_5)_2 \longrightarrow AuCl \cdot HN{=}PPh_3 + S(CH_2\text{-}C_6H_5)_2$$

Die entstandene weiße Verbindung ist nicht sehr stabil und ist in polaren Lösungsmitteln (z.B. CH_2Cl_2) gut löslich. Sie zersetzt sich sowohl durch Einwirkung von Luft als auch durch Licht rasch. Im Dunkeln ist sie unter Inertgasatmosphäre einige Tage beständig. Bei Umkristallisationsversuchen entstanden entweder Öle, oder die Verbindung fiel pulverförmig aus. Deshalb konnten keine Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.
Die Identifizierung der Verbindung wurde jedoch mit Hilfe der Elementaranalyse und des IR-Spektrums durchgeführt.
Im IR-Spektrum erscheint die N-H-Valenzschwingung bei 3331 cm^{-1}.

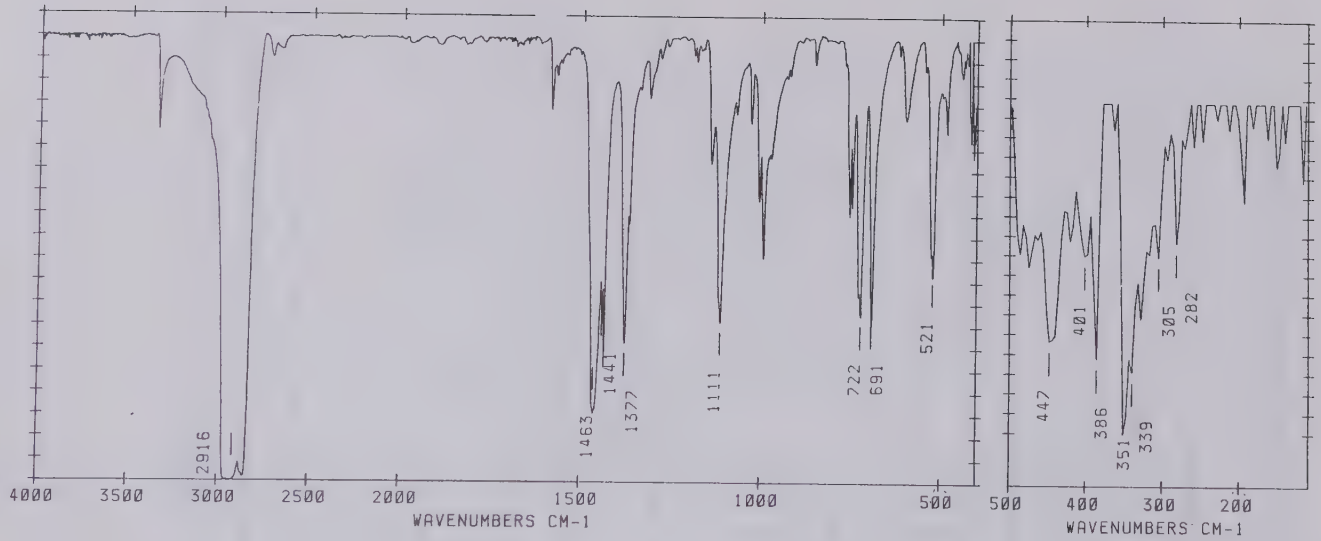


Abb. 3.3.1.: IR-Spektrum von AuCl • $HN{=}PPh_3$

Diese geringe langwellige Verschiebung der N-H-Valenzschwingung gegenüber dem freien Iminophosphoran (3380 cm^{-1}) [4b] läßt darauf schließen, daß der Komplex wahrscheinlich monomer aufgebaut ist. Die Verschiebung begründet sich in der Veränderung der Koordinationsverhältnisse am N-Atom.
Die P=N-Valenzschwingung verschiebt sich um 24 Wellenzahlen nach 1139 cm^{-1}. Das Iminophosphoran ist also wiederum über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an das Metall gebunden.
Bei 351 cm^{-1} erscheint die AuCl-Valenzschwingung im IR-Spektrum [vgl. 18].

4. Umsetzungen von Gold(I)halogenidkomplexen mit Amiden

Neben den Umsetzungen von Iminophosphoranen mit Halogenidverbindungen von Elementen der 1.Nebengruppe sollte das Verhalten von Amiden gegenüber Gold(I)-Verbindungen untersucht werden.

Amido-Verbindungen von Gold(III)-Verbindungen waren bereits Gegenstand umfangreicher Untersuchungen. Grund für dieses Interesse war das schon seit dem Mittelalter bekannte sogenannte "Knallgold" [30]. Die Konstitution des "Knallgoldes" konnte jedoch nicht geklärt werden, da es sich hierbei nicht um definierte Verbindungen, sondern um einen gemischten Gold(III)-Amino-Amido-Imido-Komplex mit einer variablen Anzahl von Hydroxy- und Chlorliganden handelt.

Adams gelang die erste definierte Darstellung einer Amido-Gold-Verbindung, des $[(CH_3)_2AuNH_2]_4$ [31]. U. Gräßle konnte von der stabileren trimeren Form dieser Verbindung $[(CH_3)_2AuNH_2]_3$ eine Kristallstrukturanalyse durchführen [32]. Des weiteren gelang ihm die Darstellung und Strukturaufklärung von $[(CH_3)_2AuNH(CH_3)]_2$ und $[(CH_3)_2AuN(CH_3)_2]_2$ [32].

Eine stabile Gold(I)amido-Verbindung ist z.B. $[(C_6H_5)_2P]_2NAu$ [33]. Hier sollte nun untersucht werden, inwieweit sich weitere stabile Gold(I)amido-Verbindungen darstellen lassen.

Umsetzungen von $AuCl \cdot PPh_3$ und $AuCl \cdot S(CH_2\text{-}C_6H_5)_2$ mit $LiNC(CH_3)_2$ ergaben keine definierten Reaktionsprodukte. Wird die Reaktion mit $AuCl \cdot S(CH_2\text{-}C_6H_5)_2$ in flüssigem $HN(CH_3)_2$ durchgeführt, wird zumindest in geringem Umfang ein trimerer oder tetramerer Komplex gebildet.

Diese Aussage kann durch massenspektroskopische Untersuchungen, bei denen Massen mit m/e über 1000 auftraten, belegt werden. Die Verbindungen sind jedoch instabil und lassen sich bei den geringen Ausbeuten auch nicht weiter untersuchen.
Wählt man Amide mit größeren Resten als CH_3, so lassen sich wahrscheinlich eher definierte Reaktionsprodukte erhalten.

4.1. Umsetzung von $AuCl \cdot PPh_3$ mit PPh_4NPh_2

Setzt man $AuCl \cdot PPh_3$ mit PPh_4NPh_2 in trockenem Diethylether um, so erhält man, wenn auch nur mit ca. 10 % Ausbeute, das entsprechende Amid.

$$AuCl \cdot PPh_3 + PPh_4NPh_2 \longrightarrow AuNPh_2 \cdot PPh_3 + PPh_4Cl$$

Die Reaktion läuft nicht vollständig ab, so daß das Rohprodukt noch sehr stark mit $AuCl \cdot PPh_3$ verunreinigt ist.
Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der Tatsache, daß das eingesetzte PPh_4, NPh_2, welches aus $LiNPh_2$ und PPh_4Cl hergestellt wurde, nicht völlig LiCl-frei gewonnen werden kann. Die Verbindung löst sich schlecht in Diethylether, kann aber durch Extraktion angereichert werden. Identifiziert wurde sie neben der Elementaranalyse in erster Linie durch das Massenspektrum. Da beim direkten Probeneinlaß keine brauchbaren Ergebnisse erhalten werden konnten, wurde ein Felddesoptions-Spektrum aufgenommen. Als Lösungsmittel diente CH_2Cl_2.

Dieses reagiert jedoch mit einem Teil der Verbindung zu $AuCl \cdot PPh_3$, welches deshalb deutlich im Spektrum zu sehen ist.

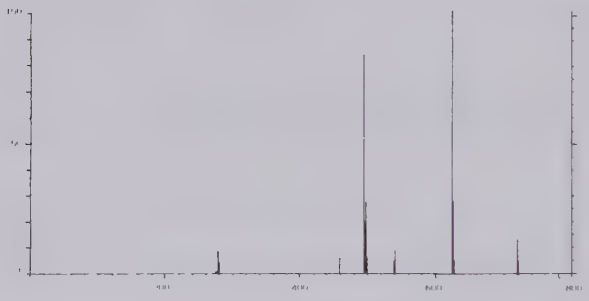


Abb. 4.1.1. Massenspektrum von $AuNPh_2 \cdot PPh_3$

Es gelang nicht, dieVerbindung in eine kristalline Form zu überführen. Entweder zersetzte sie sich mit dem Lösungsmittel (z.B. CH_2Cl_2), oder es fällt wie z.B. bei der Extraktion mit Diethylether die Verbindung als weißes Pulver an.

4.2. Umsetzungen von AuCl • PPh_3 mit Di-Natriumanilid

Als weiteres Reagenz wurde das sehr reaktive Di-Natriumsalz des Anilins mit AuCl • PPh_3 umgesetzt.
Die größten Schwierigkeiten entstanden hierbei aus der großen Reaktivität von $C_6H_5NNa_2$. $C_6H_5NNa_2$ wird aus Phenylazid und Natrium, gelöst in flüssigem NH_3, gewonnen.

$$C_6H_5N_3 + 2Na \longrightarrow C_6H_5NNa_2 + N_2$$

Das rotbraune Produkt ist praktisch unlöslich und zersetzt sich zum Teil auch in flüssigem NH_3. Diese Zersetzungsprodukte können nicht ausgelöst werden, da $C_6H_5NNa_2$ so reaktiv ist, daß es mit fast allen Lösungsmitteln weitere Zersetzungsprodukte bildet. Kommt die Verbindung mit Luft in Berührung, so verbrennt sie sofort.
Als Lösungsmittel für die Reaktion wurde Diethylether gewählt, da es sich in ihm relativ langsam zersetzt. Die Umsetzung von $C_6H_5NNa_2$ mit AuCl • PPh_3 ergab ein gelbes, in trockenem Zustand sehr stabiles Produkt, jedoch von wechselnder Zusammensetzung. Ein Produkt hiervon ist $(C_6H_5)N(Au \cdot PPh_3)_2$. Bei verschiedenen Massenspektrenuntersuchungen konnte ein Peak bei m/e = 1009 beobachtet werden, welcher dieser Verbindung entspricht. Lösungsversuche dieser Substanzgemische scheiterten, da sie sich beim Wiederauflösen rasch unter Goldabscheidung zersetzten.

5. Experimenteller Teil

5.1. Inertgas und Glasgeräte

Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Stickstoff wurde zur Entfernung des Restsauerstoffes über einen 130° heißen BTS-Katalysator (Firma BASF) geleitet.
Feuchtigkeitsspuren wurden mittels Silikagel, Kaliumhydroxid, Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxid beseitigt.
Die Glasgeräte wurden in alkoholischer KOH-Lösung und verdünnter HNO_3 gereinigt und vor Gebrauch im Hochvakuum ausgeheizt und anschließend mit trockenem Stickstoff gespült.
Für die Arbeiten im Hochvakuum stand eine Hochvakuumsanlage mit Öl-Drehschieberpumpe und Quecksilberdiffusionspumpe zur Verfügung.

5.2. Lösungsmittel

CH_2Cl_2, CCl_4

Die handelsüblichen Produkte werden mehrfach mit konz. H_2SO_4 (bis keine Gelbfärbung der H_2SO_4 auftritt), H_2O verdünnter Ammoniaklösung und wieder H_2O (bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers) gerührt. Nach mehrtägigem Vortrocknen über $CaCl_2$ werden die Lösungsmittel 48 Stunden über P_4O_{10} in einer Umlaufdestille gekocht und abdestilliert.

Die getrockneten Lösungsmittel werden unter Stickstoffüberdruck über trockenem Molekularsieb (4Å) aufbewahrt.

Toluol

Technisches Toluol wird durch Rühren mit konzentrierter H_2SO_4 von beigementem Thiophen befreit. Anschließend wird mit Ammoniak und mit Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen.
Um das vorhandene Wasser zu entfernen, wird zuerst mit $CaCl_2$ vorgetrocknet und anschließend Na-Draht in die Lösung gepreßt. Die so vorbehandelte Lösung wird über Natrium mehrere Stunden in einer Umlaufdestillationsapparatur gekocht und unter N_2-Atmosphäre auf aktives Molekularsieb abdestilliert.

Diethylether

Diethylether wird über $CaCl_2$ vorgetrocknet. Anschließend wird Na-Draht eingepreßt, bis der Na-Draht blank bleibt. Danach wird solange am Rückfluß gekocht, bis zugegebenes Benzophenon eine blaue Färbung zeigt, und unter Stickstoffatmosphäre auf aktives Molekularsieb abdestilliert [34].

Ethanol

Ethanol wird gemäß der Vorschrift des Organikums [34] getrocknet, abdestilliert und ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre über aktivem Molekularsieb aufbewahrt.

5.3. Ausgangsverbindungen

Phenylazid

Phenylazid wird nach der Vorschrift von Dimroth, modifiziert in Houben Wehyl, aus Phenylhydrazin, Salzsäure und Natriumnitrat hergestellt [35].

Triphenylphosphan, $(CH_3)_3SiN_3$, Dibenzylsulfid, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, CuI

Die käuflichen Substanzen werden ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran

$PhN{=}PPh_3$ stellt man durch Zutropfen einer etherischen Lösung von Phenylazid zu einer etherischen Lösung von Triphenylphosphoran her.
Die Reaktion verläuft unter heftiger Stickstoffentwicklung. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als weißes Pulver ab und wird nach dem Abtrennen vom Lösungsmittel, durch Umkristallisation aus heißem Diethylether, gereinigt [1] (Ausbeute ca.80 %).

Die Substanz wird durch Elementaranalysen und IR-Spektren (Vergleichsliteratur [3]) auf ihre Reinheit untersucht.

Elementaranalysen:	N	C	H
berechnet:	3,97	81,53	5,66
gefunden :	3,94	81,69	5,88

Kupfer(I)chlorid

Kupfer(I)chlorid wird aus $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ durch Reduktion mit SO_2 in HCl-saurer Lösung gewonnen und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt [36].

Kupfer(II)chlorid

Kupfer(II)chlorid wird durch Entwässern des Hydrats mittels Thionylchlorid hergestellt [37].

Tetrachlorogoldsäure

Sie wird durch Auflösen von Feingoldbarren bzw. Goldpulver [38] aus aufgearbeiteten Rückständen in Königswasser, anschließendes Vertreiben noch vorhandener HNO_3 und anschließendes Abdampfen überschüssiger HCl gewonnen [39].

Gold(I)iodid

Gold(I)iodid wird aus Tetrachlorogoldsäure durch Reduktion mit Kaliumiodid hergestellt. Das Rohprodukt wird mit CH_2Cl_2 gewaschen und anschließend an der Hochvakuumanlage getrocknet und dabei noch vorhandenes Iod absublimiert [40].

N-Trimethylsilyl-imino-triphenylphosphoran

$(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ wird nach der Vorschrift von Birkhofer et.al. [41] aus Trimethylsilylazid und Triphenylphosphoran bei ca. 110°C ohne weitere Lösungsmittel hergestellt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt bei ca. 165°C und 10^{-2} Torr abdestilliert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Verbindung kann aus Acetonitril umkristallisiert werden. Die Charakterisierung der Substanz erfolgt durch Elementaranalysen und IR-Vergleichsspektren [28].

$AuCl \cdot S(CH_2C_6H_5)_2$

Die Verbindung wird durch Reduktion von Tetrachlorogoldsäure mit Dibenzylsulfid in ethanolischer Lösung hergestellt [42]. Zur Reinigung wird die Substanz in wenig $CHCl_3$ gelöst. Diese Lösung gibt man in ein Gefäß mit fünffachem Überschuß an Diethylether. Die Verbindung fällt schnell in Form langer Nadeln aus.

$AuCl \cdot PPh_3$

Wie $AuCl \cdot SR_2$ wird diese Verbindung durch Reduktion von $HAuCl_4$ dargestellt. Als Reduktionsmittel dient PPh_3 [46]. Anschließend wird aus heißem Ethanol umkristallisiert.

$LiN(CH_3)_2$

$LiN(CH_3)_2$ wird aus Bu-Li und $HN(CH_3)_2$ hergestellt [43].

$LiN(Ph)_2$

2,72 g $HNPh_2$ werden unter leichtem Erwärmen in 50 ml n-Hexan gelöst und anschließend unter Rühren bei RT langsam mit einem leichten Überschuß einer Lösung von n-BuLi in n-Hexan vereinigt. Hierbei fällt sofort ein weißer Niederschlag von $LiNPh_2$ aus. Nach Beendigung des Zutropfens erwärmt man noch eine halbe Stunde auf 40 - 50°C und filtriert durch ein G 3 - Fritte. Das so erhaltene Produkt wird im Vakuum getrocknet [32].

PPh_4NPh_2

Die Herstellung von PPh_4NPh_2 erfolgt durch Umsalzen von $LiN(Ph)_2$ mit PPh_4Cl in Diethylether unter N_2-Atmosphäre. Das entstandene ockergelbe Produkt ist noch mit LiCl verunreinigt [44].

$PhNNa_2$

Das rotbraune $PhNNa_2$ wird aus PhN_3 und Natrium in flüssigem NH_3 hergestellt [45].

5.4. Darstellung von $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$

1,94 g (6mmol) AuI werden in 50 ml absolutem Toluol suspendiert. Unter Rühren wird eine Lösung von 1,06 g (3mmol) $PhN{=}PPh_3$ in 30 ml absolutem Toluol zugetropft. Die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen abfiltriert. Das rotbraune Produkt ist in Toluol unlöslich und mit entstandenem Gold verunreinigt.

Die Reinigung und Umkristallisation der Verbindung geschieht durch Lösen in CH_2Cl_2 oder THF mit anschließendem Überschichten der Lösung mit Diethylether oder Toluol.

Die Verbindung ist luftstabil.

Ausbeute: 2,17 g (90 % der Theorie)

Elementaranalyse:	N	C	H	J
berechnet:	1,74	35,83	2,49	31,59
gefunden :	1,75	36,61	2,77	34,59

5.5. Darstellung von $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$

0,6 g (5,94mmol) CuCl werden in 30 ml ca.80° heißem, absolutem Ethanol suspendiert. Unter Rühren wird eine Lösung von 1,9 g (5,38mmol) $PhN{=}PPh_3$ in 30 ml heißem, absolutem Ethanol zugetropft. Es wird so lange gerührt, bis das CuCl fast völlig verschwunden ist. Anschließend wird heiß abgefrittet. Die Lösung wird zum Abkühlen mehrere Stunden in den Kühlschrank gestellt.

Hierbei fällt $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$ analysenrein in Form weißer Kristalle an. In trockenem Zustand ist die Verbindung luftstabil. Feucht bzw. beim Versuch, sie wieder aufzulösen, zersetzt sie sich rasch.

Ausbeute: 2,32 g (95 % der Theorie)

Elementaranalysen:	N	C	H	P	Cu
berechnet:	3,10	63,72	4,45	6,85	14,04
gefunden :	3,07	63,66	4,64	7,72	14,19

5.6. Darstellung von $CuI \cdot PhN{=}PPh_3$

Analog zur Darstellung von $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$ kann auch $CuI \cdot PhN{=}PPh_3$ dargestellt werden. Die Umsetzung geschieht jedoch nur zu ca. 66 %. Die Verbindung ist auch in heißem Ethanol unlöslich. Sie ist deshalb mit unumgesetztem CuI verunreinigt. Dieses konnte nicht abgetrennt werden, da sich die Verbindung beim Lösen sofort in CuI und $PhN{=}PPh_3$ zersetzt. Sie konnte jedoch anhand des IR-Spektrums, welches nahezu identisch ist mit dem von $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$, identifiziert werden.

Ausbeute: ca. 66 % der Theorie

Elementaranalysen:	N	C	H	J	P	Cu
berechnet: ($CuI + 2CuI \cdot PhN{=}PPh_3$)	2,19	45,13	3,16	29,82	4,85	15,39
gefunden :	2,16	44,37	3,15	28,17	4,52	15,17

5.7. Umsetzung von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ mit $PhN{=}PPh_3$

Zu einer Suspension von 1 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (5,87mmol) CH_2Cl_2 tropft man eine Lösung von 4,15 g $PhN{=}PPh_3$ (11,74mmol) in 40 ml CH_2Cl_2. Man rührt so lange (ca. 3 Stunden), bis das $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ größtenteils verschwunden ist. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung von der anfangs grünen Suspension über eine schmutzig grautrübe Phase zu einer rotbraunen Lösung mit etwas unumgesetzten $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ als Bodensatz (ca. 25 % der eingesetzten Menge an $CuCl_2 \cdot 2H_2O$).
Anschließend wird die Reaktionslösung abgefrittet und das Lösungsmittel entfernt. Es bleibt ein kräftiggelbes Reaktionsprodukt übrig, welches in polaren Lösungsmitteln gut löslich ist.
Die Kristallisation erfolgt aus einer CH_2Cl_2-Lösung der Verbindung, die mit Diethylether überschichtet wird.
Nach der Kristallisation wird erkennbar, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein Gemisch von 2, eventuell 3 Verbindungen handelt.
Ein Produkt kristallisiert in weißen Nadeln.
Des weiteren fallen gelbe Nadeln und Platten an.
Bei der weißen Verbindung handelt es sich um $[PhHN{=}PPh_3]Cl$.

Die gelben Nadeln und Platten sind $[PhHN{=}PPh_3]_2[CuCl_4]$. Im IR-Spektrum unterscheiden sich jedoch beide Modifikationen deutlich.

Elementaranalysen: a. $[PhHN{=}PPh_3]Cl$

	N	C	H
berechnet:	3,59	73,94	5,43
gefunden :	3,63	73,22	5,55

b. $[PhHN{=}PPh_3]_2[CuCl_4]$

	N	C	H
berechnet:	3,07	63,15	4,64
gefunden :	3,19	62,77	4,47

5.8. Darstellung von $[CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]_2$

2 g (14,87mmol) $CuCl_2$ werden in 40 ml absolutem CCl_4 suspendiert. Zu dieser Suspension wird unter Rühren eine Lösung von 5,2 g (14,88mmol) $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ in 40 ml absolutem Ethanol zugetropft. Die Suspension wird bis zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert. Das Filtrat wird zum Abkühlen über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle werden unter trockenem Schutzgas abgetrennt und mehrfach mit CCl_4 gewaschen. In einer Verreibung ist die Verbindung grün. Sie ist luftempfindlich.

Ausbeute: 4,3 g (60 % der Theorie)

Elementaranalysen:

	N	C	H	Cl
berechnet:	2,88	51,86	4,94	14,59
gefunden :	2,68	51,89	5,12	14,01

5.9. Darstellung von $CuCl \cdot HN{=}PPh_3$

0,5 g CuCl (5,05mmol) werden in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man unter Rühren eine Lösung von 1,76 g $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ (5,04mmol) in 20 ml CH_2Cl_2. Es wird so lange gerührt, bis das CuCl verschwunden ist (ca. 1 Tag). Dabei verfärbt sich die Lösung von farblos nach gelblich-braun. Die Reaktion läßt sich durch Erhitzen der Reaktionslösung nicht wesentlich beschleunigen.

Anschließend wird abfiltriert und das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Die Verbindung fällt als gelblich-braunes Pulver aus. Sie ist in trockenem Zustand relativ beständig.

Ausbeute: 1,61 g (ca. 85 % der Theorie)

Elementaranalysen:	N	C	H	Cl	P	Cu
berechnet:	3,70	57,15	4,26	9,37	8,19	17,3
gefunden :	3,62	57,24	4,37	10,58	7,72	18,7

5.10. Darstellung von Imino-triphenylphosphoran-gold(I)chlorid

1,55 g (3,43mmol) $AuCl \cdot S(CH_2{-}C_6H_5)_2$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Unter Rühren werden 1,2 g (3,43mmol) $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ zugetropft. Es entsteht eine klare Lösung, die sich im Laufe der Zeit durch sich ausscheidendes Gold leicht violett verfärbt. Die Reaktionslösung wird abfiltriert und mit wenig CCl_4 überschichtet.

Dabei fällt unumgesetztes Ausgangsprodukt aus. Danach wird abfiltriert und noch zwei mal mit CCl_4 überschichtet. Das ausgefallene Pulver wird verworfen. Bei der 4. Fraktion erhält man dann das gewünschte Produkt.

Die Verbindung ist licht- und luftempfindlich.

Ausbeute: 0,35 g (ca. 20 % der Theorie)

Elementaranalysen:	N	C	H	Cl	P
berechnet:	2,75	42,42	3,16	6,96	6,08
gefunden :	2,70	44,07	3.35	7.93	6,37

5.11. Darstellung von $AuNPh_2 \cdot PPh_3$

0,53 g PPh_4NPh_2 (1,5mmol) werden in 30 ml Diethylether suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man eine Suspension von 0,74 g (1,5mmol) $AuCl \cdot PPh_3$. Es wird so lange gerührt, bis die ockergelbe Farbe von PPh_4NPh_2 verschwunden ist. Anschließend wird filtriert und der Filterrückstand mehrfach mit heißem Diethylether extrahiert. $AuNPh_2 \cdot PPh_3$ fällt dabei als weißes Pulver in geringen Mengen aus. Die Verbindung muß unter N_2 aufbewahrt werden.

Ausbeute: 0,1 g (ca. 10 % der Theorie)

Elementaranalysen:	N	C	H
berechnet:	2,23	57,47	4,02
gefunden :	1,99	55,47	3.72

5.12. Umsetzung von AuCl • PPh_3 mit $C_6H_5NNa_2$

0,4 g (2,92mmol) $C_6H_5NNa_2$ werden in 30 ml Diethylether suspendiert. Hierzu wird in die Suspension 1,44 g (2,92mmol) AuCl • PPh_3 gegeben und 12 Stunden lang gerührt. Die Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mehrfach mit Diethylether und wenig CH_2Cl_2 gewaschen.
Anschließend wird er im Hochvakuum getrocknet.
Trocken ist das entstandene Gemisch luftstabil. Die Elementaranalysen variieren jedoch stark.
Ausbeute: ca 90 %

6. Analytische Methoden

6.1. IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden als Nujolverreibungen zwischen CsI-Platten unter Inertgas oder als KBr-Preßlinge präpariert. Zur Aufnahme der Spektren standen Gitterspektrometer der Firma Perkin Elmer, Typ 457, 577 und 597 zur Verfügung. Im Bereich bis 100 cm^{-1} wurden die IR-Spektren am Infrarot-Spektrometer IFS 88 FT der Firma Bruker aufgenommen.

6.2. Elementaranalysen

Die CHN-Analysen erfolgten mikroanalytisch durch Verbrennungsanalysen mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA, Modell 1104.

6.3. Massenspektrum

Zur Aufnahme der Massenspektren dienten Spektrometer der Firma Varian, MAT 711 A und CH 7a. Die Probeneingabe erfolgte direkt.

6.4. Kristallstrukturanalysen

Die Kristallstrukturanalysen wurden von Prof.Dr. D. Fenske, Universität Frankfurt, ($[CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]$), Dr. J. Beck, Universität Tübingen ($PhN{=}PPh_3$, $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$, $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$), und Dr. A. Maçias und Dr. W. Hiller, Universität Tübingen, ($[PhHN{=}PPh_3\ Cl$, $[PhHN{=}PPh_3]_2[CuCl_4]$), ausgeführt. Den genannten Herren möchte ich nochmals herzlich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen danken.

Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Iminophosphoranhalogenid-Komplexe von Elementen der 1.Nebengruppe hergestellt und charakterisiert.

Im ersten Teil der Arbeit wurde das Verhalten von N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran gegenüber Halogeniden von Elementen der 1.Nebengruppe untersucht.

Es wurde eine Kristallstrukturanalyse des bereits bekannten, ungebundenen Liganden durchgeführt, um Veränderungen an der Gerüststruktur in den Komplexen erkennen zu können.

N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, Z = 4 mit den Gitterkonstanten a = 1126,4 pm, b = 1148,6 pm, c = 1476,0 pm, ß = 97,21. Die Verbindung ist monomer mit P=N = 160,2 pm und ∢PNC(11) 3 130,4° aufgebaut.

Bei der Umsetzung von $PhN{=}PPh_3$ mit AuI entstand nicht das erwartete Addukt, sondern der rotbraune, ionisch aufgebaute Komplex $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$.

Dieser kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Z = 2. Die Gitterkonstanten sind a = 824,9 (3) pm, b = 1022 (1) pm, c = 1476,2 (6) pm, α = 89,23(9)°, ß = 87,41(3)°, γ = 85,65(10)°. Die Protonisierung am Stickstoff verursacht eine nur geringe Änderung an der Gerüststruktur.

N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran-Kupfer(I)chlorid konnte aus Kupfer(I)chlorid und N-Phenyl-imino-triphenylphosphoran in heißem Ethanol dargestellt werden. Die weiße Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit den Gitterkonstanten a = 1047,6 (2) pm, b = 1251,5 (6) pm, c = 1755 (1) pm, α= 103,43(3)°, β = 97,24(3)°, γ = 101,3(3)°. In der asymmetrischen Einheit befinden sich 2 voneinander unabhängige Molekülformen. Diese unterscheiden sich durch einen unterschiedlich großen Diederwinkel des Phenylrings am Stickstoff zur PNC(111) bzw. PNC(211)-Ebene. In der Molekülform 1, in der nahezu Komplanarität vorliegt, ermöglicht dies einen kurzen P-C(116)-Abstand von 309,7 pm.

Neben dem Addukt von $PhN{=}PPh_3$ am Cu(I)Cl konnte noch die analoge Verbindung mit Cu(I)I hergestellt und charakterisiert werden.

Setzt man $PhN{=}PPh_3$ mit $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ um, so erhält man ein Gemisch aus $[PhHN{=}PPh_3]Cl$ und $[PhHN{=}PPh_3]_2[CuCl_4]$. $[PhHN{=}PPh_3]Cl$ kristallisiert nadelförmig mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülionen in der asymmetrischen Einheit. Diese unterscheiden sich, wie beim $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$, durch eine unterschiedliche Konformation des Phenylringes am Stickstoff-Molekülion II, Diederwinkel 7,4°, Molekülion I Diederwinkel 31,5°. Die kristallographischen Daten sind: Raumgruppe $P2_1$, Gitterkonstanten: a = 950 (11) pm, b = 1234 (8) pm, c = 1740 (6) pm, β = 95,8°.

Es treten starke Wasserstoffbrückenbindungen, die die Gerüststruktur des Kations erheblich verändern, auf. Der P=N-Abstand im Molekülion I verringert sich z.B. auf 142 pm.

Die dimere Verbindung $[CuCl_2 \cdot (CH_3)_3SiN{=}PPh_3]_2$ kann man aus $CuCl_2$ und $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ in siedendem CCl_4 herstellen. Es ist dunkelgrün bis schwarz gefärbt und kristallisiert würfelförmig in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Gitterkonstanten sind a = 1102,7 (3) pm, b = 1407,3 (3) pm, c = 1560,2 (3) pm, ß = 94,27°. Die Abstände und Winkel im Liganden entsprechen den vergleichbaren Iminophosphoranen.

Als weiteres gelang noch die Herstellung von $CuCl \cdot HN{=}PPh_3$ und $AuCl \cdot HN{=}PPh_3$ aus $(CH_3)_3SiN{=}PPh_3$ und CuCl bzw. $AuCl \cdot S(CH_2\text{-}C_6H_5)$. Im ersten Fall wird das Iminotriphenylphosphoran durch eine Zersetzungsreaktion mit Hilfe des Lösungsmittels hergestellt und anschließend an CuCl addiert. Im zweiten Fall bildet sich ebenfalls zuerst Iminotriphenylphosphoran, welches dann allerdings in einer Ligandenaustauschreaktion mit der Goldverbindung reagiert.

Bei Umsetzungen von Ph_4NPh_2 mit $AuCl \cdot S(CH_2\text{-}C_6H_5)_2$ und von $PhNNa_2$ mit $AuCl \cdot PPh_3$ konnten Indizien für stabile Gold(I)-amid-Komplexe gesammelt werden. So kann die Existenz von $AuNPh_2 \cdot PPh_3$ und $PhN(Au \cdot PPh_3)_2$ als nahezu bewiesen angesehen werden.

8. Literaturverzeichnis

[1] H. Staudinger und J. Meyer, Helv.chim. Acta II, 635 (1919).

[2] H.J. Bestmann und R. Zimmermann in: Organic Phosphorus Compounds (Herausgeber: G.M. Kosolapoff und L. Maier), Vol. 3, S.1, Wiley Interscience, New York 1972; W. Wolfsberger, Chemiker-Ztg. 103, 345 (1979), siehe dort weitere Literatur.

[3] W. Wiegräbe, H. Bock und W. Lüttke, Chem. Ber. 99 , 3737 (1966).

[4] W. Seidel, Angew. Chem. 77, 17/18, 809 (1965); H. Bock und H.T. Dieck, Z. Naturforschg. 21b, 739 (1966); J.S. Miller, M.O. Visscher and K.G. Caulton, Inorg. Chem. Vol. 13, 7, 1632 (1974); G.R. Beilharz, D. Scott and A.G. Wedd, Aust. J. Chem. 29, 2167 (1976); E.W. Abel and S.A. Mucklejohn, Z. Naturforschg. 33b, 339 (1978); J.R. Dilworth, H.J. de Liefde Meijer and J.H. Teuben, J. Organomet. Chem. 159, 47 (1978); R. Choukroun and D. Gervais, J.R. Dilworth, Trans. Met. Chem. 4, 249 (1979); E.W. Abel and S.A. Mucklejohn, Inorg. Chem. Acta. 37, 107 (1979); M.B. Hursthouse, N.P.C. Walker, C.P. Warrens and J.D. Woolli J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985, 1043. A. Maurer, Dissertation Frankfurt (1987)

[5] J. Kiji, A. Matsumura, S. Okazaki, T. Haishi und J. Furukawa, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1975, 751,. M. Fukul, K. Itoh und Y. Ishll, Bull. Chem. Soc. Japan Vol. 48 (7), 2044 (1975).

[6] E.A. Maata, B.L. Haymore and R.A.D. Wentworth, Inorg. Chem. 19, 1055 (1980).

[7] H.W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, P.G. Jones and G.M. Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985, 1309.

[8] R. Mathis, N. Zenati, N. Ayed et M. Sanchez, Spectrochem. Acta Vol.38A (11), 1181 (1982).

[9] A.F. Wells, Structural inorganic Chemistry 5th Edition, Clarendon Press, Oxford (1984).

[10] S. Kulpe, I. Seidel, J. Bödeker und P. Köckritz, Crystal Res. Technol. 19, 649 (1984).

[11] S. Kulpe, I. Seidel, J. Bödeker und P. Köckritz, Crystal Res. Technol. 19, 655 (1984).

[12] M.J.E. Hewlins, J. Chem. Soc. (B) 1971, 942.

[13] G.A. Bowmaker und R. Whiting, Aust. J. Chem. 29, 1407 (1976)

[14] J. Strähle, J. Gelinek, M. Kölnel und A.-N. Nemecek, Z. Naturforschg. 34b, 1047 (1971).

[15] W. Werner und J. Strähle, Z. Naturforschg. 34b, 952 (1979).

[16] A. Weiss und A. Weiss, Z. Naturforschg. 11b, 604 (1956).

[17] G.A. Bowmaker, C.D. Brockliss und R. Whiting, Aust. J. Chem. 26, 29 (1973).

[18] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen II, G. Thieme Verlag,Stuttgart-New York (1986).

[19] J.A.J. Jarris, B.T. Kilbourn, R. Pearce und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 475.

[20] H. Schmidbaur, C.E. Hybill, G. Müller und C. Krüger, Angew. Chem. 95, 753 (1983).

[21] H. Hope, M.M. Olmstead, P.P. Power, J. Sandell und X. Xu J. Am. Chem. Soc. 107, 4337 (1985).

[22] T.N. Sorrell und D.L. Jameson, J. Am. Chem. Soc. 105, 6013 (1983).

[23] W. Losert und R. Hoppe, Z. anorg. Allg. Chem. 515, 87 (1984).

[24] W. Clegg, L.D. Garner, J.R. Nicholson und P.R. Raithby, Acta Cryst. C39, 1007 (1983).

[25] H. Staudinger und E. Hauser, Helv. Chim. Acta IV, 861 (1921).

[26] J. Lindgren und I. Lovosson, Acta Cryst. B24, 554 (1968).

[27] K. Hösler, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Naturforschung, zur Zeit im Druck.

[28] H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. 100, 1000 (1967).

[29] M. Bakowska-Strzyzewska und A. Tosik, Pol. J. Chem 53, 2423 (1979).

[30] S. Schwaertzer, Manuskripta von der wahrhafften Bereitung des philosophischen Steins, Hamburg 1718; l.c. Gmelins, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 62.

J. Dumas, Ann. chim. phys. 44, 167 (1840);

F. Raschig, Lieb. Ann. 235, 341 (1886);

E. Weitz, Lieb. Ann. 410, 177 (1915).

[31] H.-N. Adams, Dissertation Tübingen (1980).

[32] U. Gräßle, Dissertation Tübingen (1984).

[33] H. Schmidbaur, S. Schnatterer, K.C. Dash, A.A.M. Aly, Z. Naturforschg. 38B, 62 (1983).

[34] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Auflage 1977, Berlin (Ost).

[35] C. Grundmann, in: Houben Wehyl, Stickstoffverbindung I, Teil 3, Organische Azidoverbindungen 805, 4. Aufl. G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1965

[36] Praktikum zur allgemeinen und anorganischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 239 (1975).

[37] H. Hecht, Z. Anorg. Allg. Chem. 254, 37 (1947).

[38] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart 1978, Band 2, S. 1010.

[39] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart 1978, Band 2, S. 1014.

[40] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart 1978, Band 2, S. 1014.

[41] L.Birkhofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. 96, 2750 (1963).

[42] F. Herrmann, Ber. 38, 2813 (1905).

[43] R. Benkeser and C.E. De Boer, J. Org. Chem. 21, 365 (1956(.

[44] F. Schmock, persönliche Mitteilung

[45] W. Büchner und R. Dufaux, Angew. Chem. 78, Nr. II, 596 (1966)

[46] C. Kowala and J.U. Swan, Aust. J. Chem. 19, 547 (1966)

Folgende Kristallstrukturen sind zur Veröffentlichung eingereicht:

Die Kristallstrukturen von $PhN{=}PPh_3$, $[PhHN{=}PPh_3]Cl$, $[PhHN{=}PPh_3][AuI_2]$ und von 2,3-Bis(triphenylphosphinimino)maleinsäure-N-methylimid.
Eberhard Böhm, Kurt Dehnicke, Johannes Beck, Wolfgang Hiller, Alejandro Macias, Andrea Maurer und Dieter Fenske, Z. Naturforschg. 43b, in Druck.

Kupfer(I)chlorid-Addukte von Phosphoraniminen. Die Kristallstrukturen von $CuCl \cdot PhN{=}PPh_3$ und von 2,3-Bis(triphenylphosphoranimino)maleinsäure-N-methylimid-Kupfer(I)chlorid.
Andrea Maurer, Dieter Fenske, Johannes Beck, Joachim Strähle, Eberhard Böhm und Kurt Dehnicke, Z. Naturforschg. 43b, in Druck.

N-Trimethylsilyl-imino-triphenylphosphoran-Kupfer(II)chlorid, $[(CH_3)_3SiN{=}PPh_3 \cdot CuCl_2]_2$; Synthese und Kristallstruktur.
Dieter Fenske, Eberhard Böhm und Kurt Dehnicke, Z. Naturforschg. 43b, in Druck

Lebenslauf:

Eberhard Böhm

22.12.1957	geboren in Heilbronn
	Eltern: Ludwig und Emma Böhm, geb. Herrmann
1964 - 1967	Grünewald-Grundschule in Heilbronn-Böckingen
1967 - 1977	Robert-Mayer-Gymnasium in Heilbronn
	Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
1977 - 1978	Grundwehrdienst als ABC-Abwehr-Soldat
	in Zweibrücken und Bruchsal
1978 - 1984	Studium der Fächer Chemie und Sport an der
	Universität Tübingen
	Abschluß: 1.Staatsexamen für das
	Lehramt an Gymnasien
November 1984-	Anfertigung der vorliegenden Arbeit
Juli 1987	"Synthese und Struktur von Iminophosphoran-
	komplexen der Elemente der ersten Nebengruppe"
	am Institut für Anorganische Chemie der
	Universität Tübingen unter Anleitung von
	Prof.Dr. Joachim Strähle
seit 01.01.1985	wissenschaftlicher Angestellter am Institut
	für Anorganische Chemie der Universität
	Tübingen
seit 26.07.1985	verheiratet mit Mareike Böhm, geb. Zuber
18.11.1986	Geburt unseres Sohnes Dominik

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, K. Dehnicke, G. Gauglitz, J. Gelinek, B. Haas,
H. Hagenmaier, M. Hanack, G. Häfelinger, W. Hiller, G. Jung,
S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, O. Löhr,
I.P. Lorenz, H. Meier, H. Naumer, H. Oberhammer, D. Oelkrug,
H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, F.F. Seelig, G. Staudt,
H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, K.P. Zeller.

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353